BOUND BY J. KELLY, 15, GOWER PLACE.

R. h. 22

+ 11 h 24

ANNUAIRE
DE CHIMIE

COMPRENANT

LES APPLICATIONS DE CETTE SCIENCE

A LA MÉDECINE ET A LA PHARMACIE

OU

RÉPERTOIRE

DES DÉCOUVERTES ET DES NOUVEAUX TRAVAUX EN CHIMIE

FAITS DANS LES DIVERSES PARTIES DE L'EUROPE

PAR

E. MILLON ET **J. REISET**

1846

A PARIS

CHEZ J.-B. BAILLIÈRE

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE

17, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

A LONDRES, CHEZ H. BAILLIÈRE, 219, REGENT-STREET

1846

Digitized by the Internet Archive
in 2021 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/s7312id1398201

TABLE DES MATIÈRES.

CHIMIE MINÉRALE.

FAITS GÉNÉRAUX DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE.

1. Mémoire sur les équivalents de plusieurs corps simples... Page 1
2. Sur le poids atomique du fer 7
3. Sur le poids atomique du zinc ..... *ibid.*
4. Sur le poids atomique du soufre et de l'or 8
5. Sur le poids atomique de l'urane..... 9
6. Sur la détermination de la densité des gaz..... *ibid.*
7. Tables des forces élastiques de la vapeur d'eau de — 10 degrés à + 35 degrés et de + 85 à 101 degrés 24
8. Lettre de M. Faraday à M. Dumas sur la liquéfaction des gaz... 29
9. Expériences concernant les modifications apportées à certaines réactions chimiques par une très-basse température..... 30
10. Sur la condensation de quelques gaz 31
11. Appareil pour produire artificiellement la congélation de l'eau. 32
12. Nouveau procédé eudiométrique pour estimer en volume le rapport des éléments de l'air atmosphérique 33
13. Expériences constatant l'efficacité des lampes de Davy dans des mélanges d'air et de vapeurs inflammables..... *ibid.*

MÉTALLOÏDES LIBRES ET COMBINÉS.

Carbone.

14. De l'action du charbon sur les solutions métalliques..... 34
15. Observations sur l'action du noir animal..... 37
16. Sur la précipitation de diverses matières organiques et inorganiques par le charbon animal ..... *ibid.*
17. Procédé d'amélioration de la poudre de guerre et de chasse.... 40
18. Action de l'acide sulfurique sur le charbon ..... *ibid.*
19. Nouveau procédé pour préparer économiquement l'oxyde de carbone..... 41
20. Note sur une nouvelle propriété de l'oxyde de carbone..... *ibid.*
21. Action de l'acide carbonique sur l'eau de chaux..... 42

Soufre.

22. État utriculaire du soufre et des substances minérales..... 42
23. Note sur le soufre..... 48
24. Sur les différents états du soufre ..... *ibid.*

25. Sur le soufre précipité des pharmacies ..... Page 49
26. Méthode simple de constater les moindres traces d'acide sulfureux ..... *ibid.*
27. Moyen de purifier l'acide sulfurique arsenifère pendant la fabrication 50
28. Mémoire sur deux nouveaux oxacides du soufre ..... *ibid.*
29. Énumération des résultats qu'on pourrait déduire de la découverte du sulfate d'oxyde d'azote 56
Id. De la nature de l'eau régale, de l'acide hyponitrique comme moyen d'oxydation, etc. ..... *ibid.*
Id. Considérations sur la nature du produit provenant de l'action réciproque de l'acide sulfureux et de l'acide hyponitrique ... *ibid.*
Id. Considérations sur les théories de M. Péligot et de M. Baudrimont concernant la fabrication de l'acide sulfurique ..... *ibid.*

Phosphore.

30. Sur la lumière du phosphore 57
31. Recherches sur la constitution des acides du phosphore 58
32. Sur un procédé avantageux de retirer l'acide phosphorique pur des os calcinés 62
33. Recherches sur la densité de vapeur du perchlorure de phosphore 63

Chlore.

34. Nouveau moyen de fabriquer le chlore 64
35. Note sur le dosage de l'acide chlorhydrique, formé par le chlore. *ibid.*
36. Sur la décomposition des oxydes et des sels par le chlore ..... *ibid.*

Iode.

37. Préparation du fluorure d'iode 66
38. Présence du brome et de l'iode dans les terrains éloignés de la mer ..... *ibid.*

Azote.

39. Recherches sur une nouvelle série d'acides formés d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et d'azote 67
40. Réclamation relative à un passage d'un Mémoire de M. Millon .. 72
41. Sur la purification de l'acide nitrique du commerce ..... *ibid.*

Bore.

42. Faits pour servir à l'histoire de l'acide borique 73
43. **Ozone** ..... *ibid.*

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ET SUR LES SELS.

44. Mémoire sur la décomposition de l'eau par les métaux, en présence des acides et des sels 79

45. Observations sur la décomposition de l'eau par les métaux, sous l'influence des petites quantités métalliques.....Page 91
46. Action de l'acide nitrique sur les chlorures et iodures métalliques..... 93
47. Recherches sur les acides métalliques..... 95
48. Mémoire sur les sels haloïdes doubles..... 109
49. Action de l'acide sulfureux sur les monosulfures alcalins..... 113
50. De l'action de l'acide sulfureux sur le zinc et le fer, et de la composition des produits qui en résultent..... 115
51. De l'action du chlorure de chaux sur les sels de plomb et de cuivre..... 116
52. Note sur la fusibilité de quelques mélanges salins..... 117
53. Sur la préparation d'un jaune fusible à mêler pour la peinture sur porcelaine..... 119
54. Sur quelques espèces de verre vert..... 120
55. Action des solutions neutres des phosphates alcalins sur le carbonate de chaux et sur quelques autres carbonates insolubles. 121

MÉTAUX LIBRES ET COMBINÉS.

Aluminium.

56. Sur l'aluminium..... 122
57. Sur la diminution de poids spécifique qu'éprouve la porcelaine par la chaleur..... 125

Zirconium.

58. Nouveaux métaux terreux contenus dans les zircones..... 126

Potassium, Sodium.

59. Nouvelles expériences sur l'essai des potasses du commerce, et appareil dit potassimètre pour l'effectuer..... 126
60. Essai des potasses par le natromètre..... 127
61. Note sur un carbonate double de potasse et de soude..... *ibid.*
62. Action des monosulfures alcalins sur le fer métallique..... 128
63. Action du phosphore sur une solution alcoolique de potasse... *ibid.*
64. Sur une nouvelle méthode de préparation du chlorate de soude et du chlorate de baryte..... 129
65. Sur la composition du phosphate de soude cristallisé..... *ibid.*
66. Détermination de la causticité des sels de soude du commerce... 130
67. Nouveaux phénomènes que présente la solution du sulfate de soude..... *ibid.*
68. Analyses de soudes salées et de sels de varech raffinés..... 131

Lithium.

69. Documents pour servir à la connaissance des sels de lithine..... 132

Baryum.

70. Note sur la composition des hydrates cristallisables de baryte et de strontiane..... 136

Calcium.

71. Sur un nouveau phosphate de chaux hydraté ..... Page 137
72. Sur le phosphate de chaux basique 138
73. Sur la séparation de la chaux de la magnésie 139
74. Moyen de séparer la chaux et la magnésie combinées à l'acide phosphorique ..... *ibid.*
75. Note sur la chaux qui a servi à purifier le gaz de l'éclairage 140

Magnésium.

76. Sur un nouveau sel (anomal) d'acide phosphorique et de magnésie 141
77. Sur la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien basique et sur les moyens de doser la magnésie et l'acide phosphorique au moyen de ce sel ..... *ibid.*

Zinc.

78. Description d'un appareil propre à distiller le zinc 142
79. Recherches sur quelques sels de zinc 143
80. Note sur l'oxysulfure de zinc 145
81. Action du zinc sur le phosphate acide de soude ..... *ibid.*

Manganèse.

82. Réactif sensible du manganèse 146
83. Moyen de séparer le fer du manganèse ..... *ibid.*

Fer.

84. Note sur la préparation du fer réduit par l'hydrogène 146
Id. Note sur le même sujet ..... *ibid.*
85. Préparation de l'oxyde noir de fer 147
86. Sur l'éthiops martial ..... *ibid.*
87. Sur la préparation et la composition du perchlorure de fer neutre cristallisé, et de quelques produits basiques qui en dérivent. 148
88. Sur la préparation de l'iodure de fer ..... *ibid.*
89. Composition du ferrum carbonicum des officines 149

Cobalt.

90. Séparation de l'oxyde de cobalt de l'oxyde de manganèse 149
91. Sur l'outremer cobaltique ..... *ibid.*
Id. Note sur la fabrication de l'outremer artificiel en Allemagne ..... *ibid.*

Nickel.

92. Sur le protoxyde de nickel 150

Cuivre.

93. Note sur un composé nouveau de sulfate de cuivre et de sucre 150

Étain.

94. Sur quelques combinaisons nouvelles du perchlorure d'étain 151

Tantale, Niobium.

95. Sur un nouveau métal contenu dans les tantalites de Bavière. Page 155

Arsenic.

96. Note sur les différents états de l'acide arsénieux, et la forme vitreuse en général 158
97. Mémoire sur un nouveau genre de sels obtenus par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les arséniates 159

Antimoine.

98. Sur le sesquioxyde d'antimoine et l'hydrogène antimonié 162
99. Méthode de séparation quantitative de l'étain d'avec l'antimoine. 163
100. Sur le procédé de M. Levol pour séparer quantitativement l'antimoine de l'étain 164
101. Note pour servir à la connaissance des sulfures alcalins, et de leur action sur le sulfure d'antimoine ..... *ibid.*

Bismuth.

102. Recherches sur quelques composés de bismuth, surtout relativement à la composition de l'oxyde de bismuth 165
Id. Sur quelques composés de bismuth ..... *ibid.*

Chrome.

103. Observations sur le sesquichlorure de chrome et ses modifications isomériques 173
Id. Note sur les chlorures de chrome ..... *ibid.*
104. Sur la composition du sesquichlorure de chrome 177
105. Observations sur quelques sels de chrome ..... *ibid.*
106. Note sur les chlorures de chrome 178
Id. Note sur le sesquichlorure de chrome ..... *ibid.*
107. Sur l'insolubilité du sesquichlorure de chrome et du sulfate de sesquioxyde de fer ..... *ibid.*
108. Sur les chlorures de chrome ..... *ibid.*

Tungstène.

109. Mémoire sur de nouvelles séries de combinaisons de l'acide tungstique avec les alcalis 179
110. Recherches sur le tungstène 184

Plomb.

111. Action du plomb sur l'eau distillée et sur l'eau de rivière 185
112. Note sur la propriété que possède la litharge en fusion de dissoudre l'oxygène, et sur les différents états de la litharge ..... *ibid.*
113. Analyse de deux espèces de céruse fabriquées d'après la méthode hollandaise 186

Mercure.

114. Densité du mercure 187

115. Nouvelle théorie de l'amalgamation ..... Page 189
116. Mémoire sur les protosels de mercure, et sur les produits ammoniacaux qui en résultent 190
117. Recherches sur le mercure et quelques-unes de ses combinaisons 199
118. Mémoire sur l'oxyde de mercure ammoniacal 209
119. Sur une série de sels doubles formés de protoxyde et de peroxyde de mercure 214
120. Sur la décomposition du biiodure de mercure par le chlore 218
121. Sel double de bichlorure de mercure et d'acétate de cuivre ..... *ibid.*

Argent.

122. Étude de quelques-uns des phénomènes qui se produisent dans la coupellation des alliages d'argent et d'or 219
123. De la nature du peroxyde d'argent; document pour servir à l'histoire de l'argent 221
124. De l'action de la lumière sur le chlorure d'argent 222
125. Réduction du chlorure d'argent 223
126. Sur quelques substances qui réduisent l'oxyde d'argent 223
Id. Sur la substitution de l'argent à l'étain dans la fabrication des miroirs ..... *ibid.*

Platine.

127. Sur la densité du platine 223
128. De l'action de l'ammoniaque sur le protochlorure de platine 224
129. Addition à la dynamique chimique du platine 225

Or.

130. Moyen de séparer l'or et le platine de l'étain et de l'arsenic 226
131. Mémoire sur la coloration bleue de l'or en feuilles minces et des corps opaques très-divisés ..... *ibid.*
132. Action du perchlorure d'or sur l'hyposulfite de soude 227

Ruthénium.

133. Analyse du résidu de platine insoluble dans l'eau régale 229
Id. Sur le polin de M. Osann ..... *ibid.*
Id. Analyse du résidu de platine. Découverte d'un nouveau métal ..... *ibid.*

Alliages.

134. Sur un alliage cristallisé composé de zinc, de fer, de plomb et de cuivre 236
135. Analyse des bronzes de différentes machines ..... *ibid*
136. Analyses d'alliages employés pour le clichage des planches à la perrotine 237
137. Analyse d'un miroir métallique chinois 238
138. Analyse d'une arme celtique ..... *ibid.*
139. Analyse de divers coins en bronzes antiques, trouvés dans le département de l'Oise 239

MINÉRAUX.

140. Analyse d'un silicate artificiel ..... Page 241
141. Analyse d'un brillant artificiel, imitation du diamant ..... *ibid.*
142. Analyse des produits obtenus par la fusion des minerais de cuivre, à la Friedrichshütte, près de Rotenbourg (Hesse électorale) ..... *ibid.*
143. Sur quelques résultats de l'emploi des gaz des hauts fourneaux aux forges de Berg, duché de Luxembourg et de Sclessin, près Liége 254
144. Liquides et cristaux contenus dans les cavités de la topaze 256
145. Sur quelques dépôts formés par les sources volcaniques de la Nouvelle-Zélande ..... *ibid.*
146. Composition chimique de la pouzzolane et des bombes volcaniques 257
147. Analyse de minéraux russes 258
148. Analyse de minéraux russes 262
149. Analyse de minéraux russes 264
150. Notice pour servir à la connaissance des minéraux de la Norwége 267
151. Notices oryctologiques sur l'île de Syra 271
152. Sur quelques nouveaux minéraux de la Nouvelle-Zélande et des régions antarctiques 272
153. Notices minéralogiques 273
154. Analyse du cuban 276
155. Analyse du kyrosite 277
156. Analyse du zundererz rouge foncé ..... *ibid.*
157. Analyse du xanthocone 278
158. Sur le géokronite de Val di Castello, en Toscane 279
159. Sur le minerai de nickel de Lichtenberg, en Bavière 280
160. Sur le sulfure d'antimoine et de nickel du Harz ..... *ibid.*
161. Notice sur le sulfo-arséniure de plomb du mont Saint-Gothard 281
162. Analyse de la schaalenblende de Raibel, en Carinthie 283
163. Analyse d'un tellurure de bismuth du Brésil 284
164. Recherches sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates 286
165. Recherches sur la composition des roches du terrain de transition 290
166. Diminution de densité dans les roches, en passant de l'état cristallin à l'état vitreux 293
167. Moyen de décomposer les silicates 295
168. Notice chimico-minéralogique pour servir à la connaissance du porphyre rouge de Halle ..... *ibid.*
169. Analyse de quelques feldspaths d'Egersund 302
170. Examen de la babingtonite 303
171. Analyse de l'eudialite 304
172. Analyse de la herschelite ..... *ibid.*
173. Analyse des meilleurs sables pour le moulage 305

174. Sur la production artificielle de la silice diaphane et de l'hydrophane ..... Page 306
175. Analyse de la dolérite et de la demi-opale 307
176. Analyse du diaspore de Sibérie 308
177. Sur la sillimanite ..... *ibid.*
178. Analyse du sonnenstein 309
179. Sur la smélite, nouveau minéral ..... *ibid.*
180. Analyses du spath chloritique (chloritoïde) 310
181. Sur un silicate d'alumine et de potasse hydraté de composition nouvelle ..... *ibid.*
182. Sur la composition de l'hercinite 314
183. Sur la présence de l'acide phosphorique dans les roches et les minéraux ..... *ibid.*
Id. Même sujet ..... *ibid.*
184. Sur la prétendue existence de l'acide phosphorique dans les roches d'origine ignée 315
185. Recherches sur quelques phosphates naturels et artificiels 316
186. Sur un fer phosphaté bleu 324
187. Sur la phophorite de l'Estramadure ..... *ibid*
188. Analyse de quatre espèces d'arséniate de cuivre 325
189. Nouvelles recherches sur les deux variétés de barytocalcite 328
190. Notices minéralogiques 329
191. Sur un hydroborate de chaux naturel ..... *ibid.*
192. Moyen de distinguer le calcaire de la dolomite par la voix sèche 330
193. Sur le minerai de fer brun ..... *ibid.*
194. Sur la parisite, nouveau minéral composé de cérium 332
195. Sur l'existence de silicates d'yttria et de protoxyde de cérium dans l'Erzgebirge, en Saxe 336
196. Analyse de la greenovite ..... *ibid.*
197. Yttro-titanite, nouvelle espèce minérale 337
198. Analyse de minéraux titanifères ..... *ibid.*
199. Observations sur la composition du fer titané et de la tantalite 339
200. De la composition des tantalites 340
201. Sur l'existence de l'asphaltite et sa composition, dans l'île de Brazza et dans d'autres endroits de la Dalmatie 342

Eaux minérales.

202. Instruction sur le puisement et l'envoi des eaux minérales naturelles 343
203. Sur les eaux sulfureuses naturelles des Pyrénées 347
204. Note sur l'existence de l'acide phosphorique dans l'eau des puits du bassin de Londres ..... *ibid.*
205. Analyse de l'eau ferrugineuse de Forges-les-Eaux (Seine-Inférieure) 348
206. Analyse des eaux minérales d'Oriol 352
207. Analyse chimique de l'eau minérale des sources de Chatenois, près Schélestadt (Bas-Rhin) ..... *ibid.*
208. Analyse des eaux acidules de Billin (source de Joseph) 354

209. Composition des eaux de la mer du Nord.....Page 354
210. Sur l'eau minérale naturelle saline iodurée de Friedrichshall... 355
211. Analyse de l'eau minérale naturelle de Sail-le-Château-Morand, arrondissement de Roanne..... 356
212. Analyse d'une eau minérale contenant du chlorure de sodium, retirée d'un trou de sondage 357
213. Analyse des eaux minérales de Salzschlurt, près de Fulde..... 358
214. De l'existence de l'iode dans les eaux sulfureuses de la chaîne des Pyrénées et dans la barégine de quelques-unes de ces sources 360
215. Analyse de l'eau sulfureuse de Weilbach..... *ibid.*
216. Dégagement de gaz par les sources d'eau douce des environs de Goettingue..... 361

CHIMIE ORGANIQUE.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

217. Instructions pratiques sur l'observation et la mesure des propriétés optiques appelées rotatoires 362
218. Recherches sur les densités de vapeur des corps composés..... *ibid.*
219. Classification chimique 365
220. Sur l'isomorphisme et sur les types cristallins..... 366
221. Sur le mode de combinaison des corps 368
222. Sur les combinaisons organiques azotées 369
Id. Réclamation de M. Baudrimont..... *ibid.*
Id. Réponse de M. Laurent..... *ibid.*
223. Théorie de la formation et de la constitution des produits pyrogénés 372
Id. Sur les lois de saturation des corps copulés ..... *ibid.*
224. Remarques sur l'analyse organique..... 373
225. Note sur le dosage de l'azote dans les matières organiques..... 375
226. Sur de nouveaux acides amidés..... *ibid.*
227. Sur les composés dérivés de l'ammoniaque..... 376
228. Faits pour servir à l'histoire de l'action de l'acide nitrique sur les substances organiques non azotées 377

AMMONIAQUE, CYANOGÈNE ET PRODUITS QUI EN DÉRIVENT.

229. Moyen de doser l'ammoniaque..... 378
230. Sur la préparation et les propriétés de l'iodure d'ammonium.... 379
231. Sur quelques cyanures doubles ..... *ibid.*
232. Sur la décomposition des sels ammoniacaux à la température ordinaire 380
233. Préparation des composés cyanurés au moyen de l'azote de l'air. 381
234. De l'oxydation ..... *ibid.*
235. Note sur le cyanure de potassium 382
236. Sur la décomposition du sulfocyanure d'ammonium..... 383

237. Sur la décomposition des sulfocyanures métalliques ..... Page 384
238. Sur les combinaisons sulfurées de l'urène ..... ibid.
239. Sur les mellonures ..... ibid.
240. De l'action du chlore sur le cyanure de mercure sous l'influence des rayons solaires 385
241. De la composition de l'oxalate et du nitrate d'urée 387
Id. Note supplémentaire ..... ibid.
Id. Sur quelques combinaisons de l'urée avec les sels ..... ibid.
Id. Sur la composition du nitrate d'urée ..... ibid.
Id. Note sur quelques propriétés de l'urée ..... ibid.
242. Sur quelques urates 392
243. Sur la xanthine 399
244. De l'alloxane, de l'acide alloxanique et de quelques nouveaux produits de décomposition de l'acide urique 401
245. Sur un nouveau produit de décomposition de l'urée 408

ALCOOLS.

Alcool acétique et ses dérivés.

246. Sur l'éther sulfureux 408
247. Sur l'éther hydriodique 409
248. Sur l'éther cyanique de l'alcool et du méthylène ..... ibid.
249. Sur une nouvelle production d'uréthane 410
250. De l'action de l'iode sur le xanthogénate de potasse (sulfocarbovinate) ..... ibid.
251. Recherches sur les éthers chlorés 413
252. Note sur l'éther chloroformique de l'alcool et sur les produits qui en dérivent 418
Id. Action du chlore sur l'éther acétique de l'alcool et sur l'acétate de méthylène ..... ibid.
Id. Sur la composition de l'éther perchloracétique ..... ibid.
253. Note sur l'acide chloracétique 420
254. Procédé pour découvrir dans le vinaigre une petite quantité d'acide sulfurique en mélange 421
255. Méthode pour doser le plomb et l'acide acétique ..... ibid.
256. Sur les acétates basiques de plomb 422
257. Mémoire sur quelques combinaisons dérivées du perchlorure de carbone 423
258. Sur la synthèse des corps chlorés obtenus par substitution 437
259. Note sur la préparation de l'iodoforme 438

Alcool méthylique ou formique.

260. Observations sur quelques produits phosphorés nouveaux 439

Alcool amylique ou valérianique.

261. Sur l'acide sulfosulfamylique 441
262. Recherches sur l'acide valérianique et quelques valérianates 442
263. Recherches sur l'acide valérianique 444

SÉRIE BENZOÏQUE.

264. Note sur un corps obtenu par l'action de la potasse sur l'huile brute d'amandes amères ..... Page 445
265. Action de l'ammoniaque sur le benzile et sur l'essence d'amandes amères 446
266. Sur un réactif certain de la benzine 451
267. Production de l'aniline chlorée et bromée 452
Id. Sur la véritable composition de la chlorindatmite ..... *ibid.*
268. Note sur la nitraniline et sur l'azobenzide 465
269. Sur une nouvelle classe de composés organiques 466
270. Suite des recherches sur les anilides 469
271. Sur l'amarine et quelques autres produits dérivés de l'essence d'amandes amères 470
Id. Sur une nouvelle base organique ..... *ibid.*
272. Produits de la distillation sèche du salicylite et du benzoate de cuivre 472
Id. Distillation du benzoate de cuivre ..... *ibid.*
273. De l'action du chlore sur les acides cinnamique et benzoïque 474
274. Sur la toluidine, nouvelle base organique 475
275. Sur de nouvelles combinaisons naphtaliques 479
276. Sur la formation de l'aniline 481
Id. Observations sur le chloranil ..... *ibid.*
Id. Sur la formation directe du chloral ..... *ibid.*
Id. Note sur la production de l'iodoforme ..... *ibid.*
Id. Production du bromoforme ..... *ibid.*

AMIDON, SUCRE, GOMME, MANNITE ET PRODUITS QUI EN DÉRIVENT.

277. Action de l'acide sulfurique concentré sur l'amidon 486
Id. Sur les combinaisons de l'amidon avec l'acide sulfurique ..... *ibid.*
278. De l'action du tanin sur l'amidon 490
279. De l'action de la potasse fondue sur le sucre de canne, l'amidon, la gomme et la mannite 491

ACIDES ORGANIQUES.

280. De la fabrication de l'acide oxalique 492
281. Mémoire sur l'acide lactique 493
282. Sur la transformation du sucre de canne en acide lactique 496
283. Recherches sur les produits de la distillation sèche du butyrate de chaux ..... *ibid.*
284. Combinaison double des acides tartrique et racémique avec la potasse et la soude 499
285. Sur le tartrate de potasse et de fer 500
286. De l'action des acides et des bases sur l'émétique ..... *ibid.*
287. Recherches relatives à l'action du brome sur les citrates alcalins et sur les sels alcalins formés par les acides pyrogénés dérivés de l'acide citrique ..... *ibid.*

288. Réactif de l'acide quinique ..... Page 502
289. De l'action des alcalis sur le quinon 503
290. Note sur les acides des pins 504
291. Sur les acides volatils de l'angelica officinalis ..... *ibid.*
292. Recherches sur les acides organiques contenus dans les fruits verts du prunier et du groseillier à maquereau 506
293. Sur l'acide de l'artemisia absinthium ..... *ibid.*
294. Examen des acides volatils du viburnum opulus 507
295. Sur l'acide rutinique ..... *ibid.*
296. Sur l'acide hippurique 509
297. Sur le jaune indien et l'acide organique (acide euxanthique) qui s'y trouve contenu 512

TANIN, MATIÈRES ASTRINGENTES.

298. Sur les acides gallique et tannique et sur leurs combinaisons salines 514
299. Sur l'acide bézoardique 532

CORPS GRAS.

300. Recherches sur les acides gras volatils de l'huile de coco 537
301. Sur les acides volatils du fromage 538
302. Sur le beurre de Bog 540
303. Sur les matières grasses contenues dans les pichurines 541
304. Sur l'huile du madia sativa 542
305. Note sur la formation de l'acide butyrique par l'action de l'acide nitrique sur les graisses ..... *ibid.*
306. Sur l'aldéhyde œnanthylique 543
307. Recherches sur la glycérine 545

CIRES.

308. Recherches sur les diverses espèces de cire 547

ESSENCES ET RÉSINES.

309. Sur un nouveau principe organique, l'idryl 554
310. Sur la modification moléculaire de l'essence de térébenthine, devenue propre à la dissolution du caoutchouc 556
311. Sur l'hydrate d'essence de térébenthine 557
312. Sur l'essence contenue dans les feuilles du pinus sylvestris ..... *ibid.*
313. Sur l'asaron ..... *ibid.*
314. Note sur l'essence d'absinthe 559
315. Sur l'identité chimique de l'essence d'estragon et de l'essence d'anis 560
316. Examen du benjoin 561
317. Sur le styrol et ses produits de décomposition 565
318. Recherches sur la constitution de l'huile essentielle de moutarde noire 568

318. Sur l'huile essentielle d'ail.....Page 568
Id. Sur le rapport qui existe entre l'essence de moutarde et l'essence d'ail..... *ibid.*
Id. Transformation de l'essence de moutarde en essence d'ail..... *ibid.*

ALCALIS ORGANIQUES.

319. Constitution des bases organiques..... 581
320. De la réaction des bicarbonates alcalins sur les bases végétales en présence de l'acide tartrique..... *ibid.*
321. Sur des bases organiques chlorées et bromées..... 583
322. Sur la quinoléine..... 585
Id. De l'identité du leukol et de la quinoléine..... *ibid.*
323. Production artificielle d'une base organique..... 587
324. Sur une combinaison particulière de la morphine avec l'acide sulfurique..... 592
325. Recherches concernant les alcalis organiques..... 593
326. Sur la composition de la bébéerine..... 594

PRINCIPES VÉGÉTAUX INDÉTERMINÉS ET SUBSTANCES VÉGÉTALES COMPLEXES.

327. Recherches sur la salicine..... 594
328. Sur quelques propriétés de l'asparagine..... 604
329. Sur les propriétés optiques de l'amygdaline, de l'acide amygdalique, des amygdalates et des produits résultant de l'action des bases fixes sur la salicine..... 606
330. Sur les principes constitutifs du lecanora parella..... *ibid.*
331. Recherches chimico-physiologiques sur les lichens..... 617
332. Sur quelques principes de la fougère mâle..... 622
333. Sur la résine de l'olivier et sur l'olivile..... 623
334. Sur la chlorophylle..... 627
335. Mémoire sur la digitale pourprée..... 628
Id. Un mot sur la préparation de la digitaline..... *ibid.*
Id. Recherches sur la digitale pourprée..... *ibid.*
336. Observations sur les caractères chimique et pharmaceutique du matico du Pérou..... 629
337. Sur l'huile essentielle de betula lenta..... *ibid.*
338. Sur une huile produite dans la fabrication écossaise du wiskey.. *ibid.*
339. Sur le suc laiteux des figues vertes..... 630
340. Analyse du suc de l'arbre à lait, ainsi que d'un lait végétal provenant de l'Amérique du Sud..... 631
341. Sur une huile verte des Indes orientales..... *ibid.*
342. Nouvelle analyse de la myrrhe..... 632
343. Documents pour servir à la connaissance de l'huile de succin... 633
344. Sur le succin gluant..... 634
345. Sur les acides valérianique et butyrique..... 635
346. Examen d'un échantillon de froment malade..... *ibid.*
347. De l'analyse des différentes mannes du commerce..... 636

348. Notice chimique pour servir à la connaissance des champignons. 637
349. Sur la matière colorante de la cochenille 638
350. Sur la quantité de sucre contenue dans la betterave dite de Sibérie ..... *ibid.*
351. Analyse de trois espèces de fucus 639
352. De la composition des fucoïdes ..... *ibid.*

FERMENTATION.

353. Sur la fermentation saccharine ou glucosique 640

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DES VÉGÉTAUX.

Houilles.

354. Sur les quantités de carbone contenues dans différentes espèces de houille 641
355. Analyse du gaz de houille 642

Engrais et substances analogues.

356. Sur un changement curieux survenu dans la composition de certains os 643
357. Sur la composition de quelques espèces de guano de l'Amérique du Sud ..... *ibid.*
358. Analyse de deux espèces de guano du Pérou et de l'Afrique 650
359. Expériences sur l'emploi du phosphate ammoniaco-magnésien comme engrais 651
360. Analyse du fumier de ferme 653
361. Sur les coprolithes du macropoma mantellii et sur les dents fossiles du requin 654
362. Analyse de dents molaires fossiles du rhinocéros minutus 655
363. Procédé pour préparer avec l'urine un phosphate de chaux et de magnésie propre aux besoins agricoles ..... *ibid.*

Cendres.

364. Sur les cendres du ferment 656
Id. Analyse des principes inorganiques de quelques végétaux de la basse Styrie 662
Id. Analyse des cendres du bois et de l'écorce de l'ulmus campestris 664
Id. Analyse des cendres du bois et de l'écorce du cerasus avium 665
Id. Analyse des cendres du bois du quercus robur 666
Id. Analyse des cendres du bois de sapin ..... *ibid.*
Id. Analyse des cendres des racines du rubia tinctoria d'Alsace 667
Id. Analyse des cendres du rubia tinctoria de Séelande ..... *ibid.*
Id. Analyse des cendres de l'orge (hordeum distichon) 668
Id. Analyse des cendres des graines de moutarde blanche et de moutarde noire ..... *ibid.*
Id. Analyse des cendres des graines de fagus sylvatica, madia sativa, datura stramonium, pyrus cydonia et citrus medica 669

364. Analyse des cendres du seigle ergoté (secale cornutum)...Page 670
Id. Analyse des cendres de quelques espèces de fucus..... *ibid.*
Id. Analyse des cendres du fucus vesiculosus..... 671
Id. Analyse de cendres..... *ibid.*
Id. Analyse des cendres du conium maculatum et du digitalis purpurea..... 672
365. Sur les cendres du froment..... 674
366. Analyse des cendres de tabacs de Hongrie..... *ibid.*
367. Remarques sur la constitution saline des cendres provenant de fluides animaux..... 676

RECHERCHES CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES SUR LES VÉGÉTAUX.

368. Sur la respiration des plantes..... 676
Id. Des substances organiques dans lesquelles les plantes puisent l'oxygène exhalé sous l'influence de la lumière..... *ibid.*
369. Études de physiologie végétale faites au moyen de l'acide arsénieux..... 679
370. Sur le dégagement gazeux des plantes..... 680
371. Sur les principes chimiques qui président à la rotation des récoltes..... *ibid.*
372. Note sur la conservation des bois..... 682
Id. Note sur le même sujet..... *ibid.*
373. Recherches sur la composition élémentaire des différents bois.. 683
374. Sur le chaulage du blé par l'arsenic..... 685
Id. Nouvelles expériences sur le chaulage du blé..... *ibid.*
Id. Recherches de l'arsenic et du cuivre dans les blés chaulés.... *ibid.*
Id. Sur la non-absorption de l'arsenic par les végétaux..... *ibid.*
375. État du fer dans les terres labourables..... 687
376. Sur le soufre renfermé dans les plantes..... 689
377. De l'influence du sel sur la végétation..... 690
378. De l'action des sels ammoniacaux sur la récolte de la pomme de terre..... 691

CHIMIE ANIMALE.

Constitution chimique des tissus et des fluides animaux.

379. Sur les produits d'oxydation de la colle par l'acide chromique. 691
380. Sur la fabrication de la colle..... 692
381. Recherches sur les sels et la densité des urines chez l'homme sain..... 693
382. Sur la proportion des phosphates dans l'urine..... 698
383. Nouvelle méthode de doser l'urée..... 699
Id. Sur la détermination quantitative de l'urée, de la potasse et de l'ammoniaque..... *ibid.*
384. Recherches sur la constitution de l'urine des herbivores..... 701
385. Sur l'urine de quelques herbivores..... 704
386. De la composition de l'urine d'une tortue (testudo tabulata... 710

387. Sur les sédiments d'acide urique..... Page 710
388. Sur l'existence d'une grande quantité d'acide hippurique dans l'urine de l'homme..... 712
389. Sur la diffusion de l'urée..... 713
390. Notice sur un nouveau corps azoté contenu dans l'urine... *ibid.*
391. Recherches du sucre dans les urines..... 715
392. Recherches des matériaux de la bile dans l'urine ..... *ibid.*
393. Passage du brome dans l'urine..... *ibid.*
394. Note sur l'absorption de l'émétique et l'élimination de l'antimoine par les urines..... *ibid.*
395. Sur une nouvelle substance trouvée dans un calcul urinaire (urostéalite)..... 717
396. Analyse d'un calcul trouvé dans la vessie d'un lama (auchenia glama illiger)..... *ibid.*
397. Notice sur une nouvelle réaction de la bile et du sucre..... *ibid.*
398. Sur le réactif de M. Pettenkofer..... 719
399. Sur la composition et les propriétés de la matière colorante de la bile..... *ibid.*
400. Sur certains calculs biliaires de l'homme, composés de matière colorante..... 722
Id. Sur les concrétions biliaires..... *ibid.*
401. Sur les phénomènes chimiques de la digestion..... *ibid.*
Id. Recherches sur l'acidité du suc gastrique..... *ibid.*
402. Sur la composition de la taurine..... 724
403. Recherches sur la composition du sang dans l'état de santé et dans l'état de maladie..... *ibid.*
404. Changement de proportion de la fibrine du sang dans les maladies..... 729
405. Recherches chimiques sur le jaune d'œuf..... 731
406. Constitution du lait des carnivores..... 736
407. Sur la composition de la cire des abeilles..... 739

Conservation des matières animales.

408. Sur la désinfection des matières fécales..... 745
Id. Emploi des cendres de houille comme moyen de désinfection pour les fosses d'aisances..... *ibid.*
Id. Sur la désinfection des matières fécales par le sulfate de fer et leur emploi comme engrais liquid..... *ibid.*
409. Emploi de l'oxyde de carbone comme moyen de désinfection et de conservation des substances organiques..... *ibid.*
410. Conservation des animaux..... *ibid.*
411. Conservation des objets d'histoire naturelle..... 746

RECHERCHES CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES SUR LES ANIMAUX.

412. De la digestion des matières féculentes et sucrées, et du rôle que jouent ces substances dans la nutrition..... 747

412. Des fonctions du pancréas et de son influence dans la digestion des féculents ..... Page 747
Id. Sur la digestion des substances sucrées et amylacées. ..... *ibid.*
Id. Action de la salive pure sur l'amidon ..... *ibid.*
Id. Action du tissu pancréatique du cheval sur l'amidon ..... *ibid.*
Id. Absorption de la salive par le bol alimentaire ..... *ibid.*
Id. Sur les phénomènes chimiques de la digestion ..... *ibid.*
Id. Étude comparative de la salive parotidienne et de la salive mixte du cheval ..... *ibid.*
413. Sur la digestion de l'albumine végétale et de la graisse 763
414. Sur la proportion d'azote contenue dans les aliments et sur les équivalents alimentaires 764
415. Absorption de l'oxygène par le sang 767
Id. De l'action de l'oxygène sur le sang ..... *ibid.*
416. Expériences sur la respiration des grenouilles 770
417. Influence des températures extrêmes de l'atmosphère sur la production de l'acide carbonique dans la respiration des animaux à sang chaud 776
418. Recherches expérimentales concernant l'influence de la fréquence des mouvements respiratoires sur l'exhalation de l'acide carbonique 782
419. Note sur la composition de l'air dans quelques mines 783
420. Dosage de l'acide carbonique contenu dans l'air de la salle de spectacle de Gand 787
421. Sur les variations des proportions d'oxygène dissous dans l'eau, considérées comme pouvant amener rapidement la mort des poissons ..... *ibid.*
422. Recherches sur l'évolution embryonnaire des animaux 788
423. Sur le développement de la graisse pendant l'alimentation des animaux 789
424. Sur la formation de la graisse dans les oies 802
425. Expériences sur les aliments qui se fixent dans le corps des animaux 803
426. Documents pour servir à la physiologie comparée des animaux invertébrés 805
427. Recherches expérimentales sur les médicaments 813
428. Mémoire sur le diabète sucré 814
429. Note sur le charbon qui se produit dans les poumons de l'homme pendant l'âge mûr et la vieillesse 815
Id. Sur la matière des mélanoses ..... *ibid.*
430. Empoisonnement par le mercure 817
431. Empoisonnement par l'arsenic 819

QUESTIONS DE CHIMIE GÉNÉRALE.

432. Recherches sur les volumes spécifiques ou atomiques 819
433. Sur la chimie atomique 842

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

Nota. Nous avons conservé pour tous les travaux que renferme ce volume les *équivalents chimiques* auxquels nous nous sommes arrêtés dans le précédent *Annuaire*. (Voir *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 8.)

ANNUAIRE DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

1. — Mémoire sur les équivalents de plusieurs corps simples; par M. Pelouze (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1047).

M. Pelouze s'est proposé de déterminer l'équivalent de plusieurs corps simples en partant de la constitution de leur chlorure.

La méthode qu'il a employée consiste à précipiter le chlorure du métal ou du métalloïde, par une quantité connue de nitrate d'argent. C'est, on le voit, la méthode que M. Gay-Lussac a proposée le premier pour l'analyse par la *voie humide* des alliages d'argent.

Les équivalents sont ensuite calculés en adoptant les équivalents du chlore et de l'argent, déterminés par M. Berzelius avec une précision remarquable, et que les efforts plus récents de M. Marignac ont confirmé avec quelques corrections légères qu'on peut accepter comme définitives.

Ces deux nombres sont : 443,20 pour le chlore, et 1349,01 pour l'argent.

Voici en quels termes M. Pelouze décrit sa méthode : « Je prends de l'argent parfaitement pur, je le pèse dans une bonne balance d'essayeur, rapidement et facilement sensible au quart de milligramme; j'en introduis depuis 2 grammes jusqu'à 6 grammes dans un flacon à l'émeri, de la capacité d'environ 200 centimètres cubes ; je l'y dissous dans de l'acide nitrique, j'étends la dissolution de 100 à 150 grammes d'eau, et j'introduis dans celle-ci le chlorure métallique ou métalloïdique. Une ou deux expériences préparatoires m'indiquent très-approximativement les quantités respectives d'argent et de chlorure qu'il faut mettre en présence. Si le chlorure est solide, je le

transporte directement du plateau de la balance dans le flacon; s'il est liquide, je le pèse dans une petite ampoule de verre que je ferme au chalumeau et que j'introduis ensuite dans la dissolution d'argent. Je bouche le flacon et lui imprime un mouvement qui détermine la rupture de l'ampoule et le contact du liquide qu'elle renfermait avec le nitrate d'argent. J'éclaircis le liquide par l'agitation, et je finis par précipiter avec la *liqueur décime* d'argent (1 gramme par litre ou 1 milligramme par centimètre cube).

Je me conforme d'ailleurs aux instructions données par M. Gay-Lussac dans son beau travail sur la *voie humide*. Avec quelque habitude de ces sortes d'expériences, l'erreur qu'on peut commettre ne doit pas s'élever au delà d'un demi-millième, et même d'un quart de millième du poids de l'argent. »

« En effet, il n'y a pas ici de précipité à recueillir sur un filtre, à laver, à sécher, à peser : les seules pesées à faire sont au nombre de deux, ce sont celles des corps mêmes que l'on doit mettre en présence. Leur contact, leur réaction a lieu dans un vase bien fermé. Le terme de l'analyse est indiqué par un signe bien simple, par la transparence d'une liqueur parfaitement incolore, qu'une minime fraction de milligramme de chlorure d'argent suffit pour troubler de la manière la plus visible.

Équivalent du sodium.

100,000 d'argent ont été précipités par :

1°.....	54158	de chlorure de sodium.
2°.....	54125	
3°.....	54139	

La moyenne de ces trois expériences donne, pour l'équivalent du sodium, 287,17, et pour celui du chlorure 730,37.

Le chlorure de sodium a été obtenu soit en décomposant par le sulfate de soude le chlorure de barium, soit en décomposant le carbonate de soude par l'acide chlorhydrique. Le sel, plusieurs fois cristallisé, desséché à 200 degrés ou fondu, a donné des résultats identiques. On a aussi opéré directement sur de beaux échantillons de sel gemme, d'une transparence et d'une pureté parfaites, trouvés dans les galeries des mines de Dieuze.

Équivalent du potassium.

Le chlorure de potassium provenait de la calcination du chlorate de potasse bien pur ; il était cristallisé : on l'a desséché comme celui de sodium. L'équivalent de ce sel a été déduit de trois expériences, dont la moyenne a donné 932,50, nombre très-rapproché de 932,34, obtenu antérieurement par M. Marignac.

M. Levol, dont l'exactitude est si bien connue des chimistes, a trouvé, de son côté, 932,49.

$$\begin{array}{r} 932,50 \\ -\ 443,20 \\ \hline 489,30 \end{array}$$

489,30 est donc l'équivalent du potassium, et ce nombre est presque identique avec 932,34 — 443,20 = 489,14. (M. Marignac.)

Azote.

M. Pelouze a opéré une première fois sur des cristaux de sel ammoniac obtenus par dissolution dans l'eau, une seconde fois sur un échantillon du même sel sublimé.

100 parties d'argent ont été précipitées, 1° par 49,556, et 2° par 49,517 de sel ammoniac.

Le premier de ces nombres donne pour le sel ammoniac l'équivalent 668,38, et pour celui de l'azote, 175,58; le second donne 667,98, et 174,78.

Moyenne pour l'équivalent de l'azote, 175,08.

Baryum.

Le chlorure de barium a été purifié par plusieurs cristallisations successives ; dès la troisième, il a commencé à donner des nombres sensiblement identiques. On le desséchait à 200 degrés dans une étuve à huile ou dans un tube avec une lampe, à une température inférieure au rouge sombre :

4,002 d'argent ont été précipités par 3,860 de chlorure de baryum;
6,003 d'argent ont été précipités par 5,790 de chlorure de baryum ;
3,001 d'argent ont été précipités par 2,895 de chlorure de baryum.

D'où l'on déduit pour l'équivalent du baryum :

1°.....	857,94
2°.....	857,94
3°.....	858,16
Moyenne des expériences...	858,01

L'éclaircissement des liquides est infiniment plus rapide avec le chlorure de baryum qu'avec celui de sodium. Les chlorures de baryum et de strontium, en perdant leur eau de cristallisation, ne s'altèrent pas, et, sous ce rapport, ils diffèrent du chlorure de calcium. Leur dissolution, après leur dessiccation, est sans action sur le papier de tournesol rouge ou bleu. L'acide carbonique n'y produit aucun précipité. Calcinés dans un long tube rempli d'amiante, ces deux sels laissent dégager de l'eau qui n'apporte pas le plus léger trouble dans une dissolution de nitrate d'argent.

Strontium.

Même observation que pour le sel précédent. On obtient facilement, par cristallisation, de longues aiguilles de plusieurs centimètres, qui, desséchées à 200 degrés ou à la lampe dans un tube au-dessous du rouge sombre, donnent bientôt des résultats constants.

Toutefois, une première cristallisation donne, en général, un équivalent trop élevé, et, inversement pour le baryum, un nombre trop léger. Cela paraît tenir à des mélanges de ces deux sels.

2,014 d'argent ont été précipités par 1,480 de chlorure de strontium ;
3,008 d'argent ont été précipités par 2,210.

D'où l'on déduit pour l'équivalent du strontium :

1°.....	548,12
2°.....	547,92
Moyenne...	540,02

Silicium.

Le chlorure de silicium, qui a servi à ces expériences, avait été donné par M. Ebelmen. Il était d'une transparence parfaite et tout à fait incolore; il ne laissait aucune trace de résidu par son évapo-

ration dans une petite capsule de verre. Il avait séjourné pendant longtemps sur du mercure.

Après la précipitation de l'argent qui s'est effectuée très-facilement par ce chlorure, la liqueur filtrée et évaporée laissait de la silice gélatineuse, incolore et transparente. Il a semblé que la totalité de la silice ne s'est pas dissoute dans l'acide nitrique; mais la forte proportion qui restait en suspension dans la liqueur ne s'opposait nullement à l'éclaircissement de celle-ci par l'agitation.

2,9595 d'argent ont été précipités par 1,167 de chlorure de silicium ;
3,6850 d'argent ont été précipités par 1,454.

Pour 1 gramme d'argent on a :

I	0,394325	de chlorure de silicium.
II.....	0,394570	

D'où, pour l'équivalent du silicium,

1°.....	88,75
2°.....	89,13
Moyenne....	88,94

Phosphore.

M. Pelouze a opéré avec le protochlorure $PhCl^3$.

Le chlore, bien desséché, était reçu sur du phosphore. Lorsque ce dernier s'était dissous, on arrêtait le dégagement du gaz, et l'on mettait en contact, avec un grand excès de phosphore très-divisé, le mélange représenté par du protochlorure et une petite quantité de perchlorure. Après plusieurs jours de contact, le mélange décanté était agité avec un amalgame d'étain, distillé sur cet amalgame et soumis à des rectifications successives; au bout de peu de temps, le liquide distillé précipitait des quantités toujours à peu près exactement semblables d'argent; il était incolore, et ne portait aucun trouble dans l'eau distillée.

Au moment où le chlorure de phosphore est mis en contact avec une dissolution acide de nitrate d'argent, il se produit un précipité brun qui peu à peu se décolore et affecte bientôt la couleur du chlorure d'argent légèrement altéré par la lumière. L'acide phosphoreux

produit par l'action de l'eau sur le chlorure, se change sans doute très-rapidement en acide phosphorique; mais la présence de cet acide ne doit apporter aucune intervention fâcheuse, car il est sans action, non-seulement sur le nitrate acide, mais encore sur le même sel à l'état de liberté.

Il faut en moyenne 42,74 parties de protochlorure de phosphore pour précipiter 100 parties d'argent. Ces résultats ont conduit pour l'équivalent du phosphore au nombre 400,3.

Arsenic.

Le chlorure a été distillé plusieurs fois pour le dépouiller d'un excès de chlore qu'il renfermait. Il était incolore, disparaissait entièrement dans une grande quantité d'eau. Son point d'ébullition, pendant la durée de sa rectification, n'a pas semblé changer notablement. Le thermomètre marquait 134 à 135 degrés.

La moyenne de trois expériences a donné :

1°.....	937,9		
2°.....	937,1		
3°.....	937,4		
	2812,4		
	3	=	937,5

Équivalent de l'arsenic, 937,50.

Le tableau suivant indique la valeur des différents équivalents de M. Pelouze, mis en regard de ceux qu'on trouve dans les tables de M. Berzelius.

		Selon M. Berzelius.
Sodium.....	287,17	290,90
Potassium.....	489,30	489,92
Azote	175,08	177,03
Baryum.....	858,03	856,88
Strontium.....	548,02	547,29
Silicium	88,94	92,43
Phosphore.....	400,30	392,29
Arsenic.....	937,50	940,08

2. — Sur le poids atomique du fer; par M. Berzelius (*Institut.* 1845, n° 584, p. 94).

M. Berzelius a fait de nouvelles expériences pour vérifier l'exactitude du poids atomique du fer, récemment déterminé par MM. Svanberg et Norlin.

Pour cette expérience, il fit choix d'un fer qui avait été obtenu dans une fabrique d'acier fondu ; ce fer fut mélangé en petits morceaux avec du verre bien exempt de métal et du protoxyde de fer, puis fondu sur un feu de coke dans un creuset d'argile réfractaire; on se mit ainsi, autant que possible, à l'abri de l'influence du carbone et de la silice. Ce fer a été dissous dans l'acide azotique; la dissolution a été évaporée à siccité dans un creuset de platine, et le résidu calciné dans ce même creuset bien recouvert. M. Berzelius a entrepris deux essais qui ont donné pour le poids atomique du fer les nombres 350,27 et 350,369, lesquels tombent entre le minimum et le maximum de MM. Svanberg et Norlin, et par conséquent en confirment l'exactitude. Pour reconnaître si, dans les anciennes expériences, l'acide silicique avait pu donner lieu à ce résultat discordant, M. Berzelius a dissous dans l'acide azotique un morceau de tôle découpé très-mince, des usines de Skebo, la dissolution filtrée fut évaporée; le résidu donna, par la calcination, un oxyde qui, traité d'après la méthode ordinaire pour en séparer l'acide silicique, renfermait une quantité assez notable de cet acide.

3. — Sur le poids atomique du zinc; par M. Axel. Erdmann (*Institut.* 1845, n° 584, p, 95.)

M. Erdmann a entrepris de nouvelles recherches sur l'équivalent du zinc; il a converti le métal en oxyde à l'aide de l'acide nitrique. Son attention a principalement porté sur la purification du métal.

Il a d'abord pris un zinc distillé dans une cornue de porcelaine, et transformé en oxyde à l'aide de l'acide azotique. Il a obtenu ainsi pour le poids atomique du zinc le nombre 410, un peu moins dans quelques expériences, un peu plus dans d'autres. Mais cet oxyde n'était pas exempt d'oxyde de plomb; le plomb s'était volatilisé avec le zinc, et condensé avec lui, de façon que la distillation était loin d'avoir séparé parfaitement ces deux métaux. M. Erdmann a purifié l'oxyde de zinc, l'a mélangé avec du sucre, a carbonisé le mélange

en le chauffant dans un creuset jusqu'au rouge, et a introduit le résidu métallique souillé de charbon dans un tube de porcelaine exposé à une haute température; enfin le métal a été réduit au moyen d'un courant d'hydrogène. Le zinc pur ainsi obtenu fut alors soumis à l'oxydation, et on détermina l'oxygène absorbé. La pratique apprit que l'opération ne pouvait se faire dans un creuset de platine, attendu que, lorsque l'expérience était terminée et qu'on a voulu en extraire l'oxyde de zinc, le platine s'est montré coloré en bleu dans tous les points où il avait été en contact avec l'oxyde de zinc, ce qui provenait de la formation d'un platine zincifère, et avait élevé le poids atomique.

Quatre expériences ont fourni les nombres 406,249; 406,519; 406,649 et 406,947. La moyenne donne pour poids atomique du zinc le nombre 406,591, qui n'est que de 3,365 plus élevé que l'ancien nombre adopté.

4. — Sur le poids atomique du soufre et de l'or ; par M. Berzelius (*Annalen der physik und chemie*, t. LXV, p. 314.)

MM. Erdmann et Marchand ont assigné à l'équivalent du soufre un poids de 200; M. Berzelius, se fondant sur quelques corrections qu'il a fait subir au poids atomique du plomb, exprime l'équivalent du soufre par 200,8.

Ce changement aurait encore de l'influence sur les poids atomiques de l'arsenic, du tantale, du thorium, du zirconium, de l'aluminium, du magnésium et du calcium, qui ont été déterminés à l'aide des sulfures et des sulfates.

M. Berzelius a revu également l'équivalent de l'or; il a réduit dans un courant d'hydrogène le chlorure double d'or et de potassium :

$$KCl + Au^2Cl^3.$$

On obtient un résidu d'or et de chlorure de potassium qui peuvent se séparer avec exactitude.

Les nouvelles expériences ont donné pour moyenne ;

$$Au^2 = 2458,33.$$

Le nombre ancien obtenu, en précipitant l'or de son chlorure à l'aide du mercure métallique, était $Au^2 = 2486,02$.

5.— Sur le poids atomique de l'urane; par M. RAMMELSBERG (*Annalen der physik und chemie,* t. LXVI, p. 91).

Depuis les travaux de M. Péligot sur l'urane (1), plusieurs chimistes se sont occupés de la détermination du poids atomique de ce métal.

M. Péligot avait proposé le nombre 750. M. Wertheim, analysant l'acétate cristallisé double de soude et d'urane, donna pour le poids atomique 746,36. Enfin M. Ebelmen trouva, par l'analyse de l'oxalate, 742,875.

M. Rammelsberg a été invité par M. Berzelius à vérifier ces recherches; il a employé deux méthodes que lui avait indiquées l'illustre chimiste Suédois : 1° il a traité une quantité pesée de protoxyde d'urane par l'acide nitrique et l'acide sulfurique, et pesa le sulfate formé; 2° il a dissous des quantités connues de protoxyde d'urane et de magnésie dans l'acide nitrique, et forma par la calcination un composé d'oxyde d'urane et de magnésie.

Douze expériences, exécutées d'après ces méthodes que l'auteur ne trouve pas irréprochables, ont donné (pour les expériences les plus nettes) un chiffre intermédiaire entre 725 et 750.

6. — Sur la détermination de la densité des gaz; par M. REGNAULT (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 975).

« La méthode que l'on emploie ordinairement pour déterminer la densité des gaz, consiste à peser un ballon en verre d'une grande capacité.

« 1° Quand ce ballon renferme de l'air parfaitement sec, à une température connue et sous la pression H de l'atmosphère;

« 2° Après y avoir fait le vide avec la machine pneumatique, et avoir amené l'air intérieur à n'exercer qu'une pression très-faible h, à une température t, que l'on supposera, pour plus de simplicité, égale à celle qui avait lieu lors de la première détermination;

« 3° Après avoir rempli le ballon du gaz parfaitement pur, sous la pression H′ de l'atmosphère et à la température t';

« 4° Enfin, après avoir fait de nouveau le vide dans le ballon, le gaz n'exerçant plus qu'une pression très-faible h' à la température t'.

« Soient P, p, P′, p' les poids obtenus dans ces quatre pesées.

(1) *Annuaire de chimie*, 1845, pag. 117.

« Le poids de l'air qui remplit le ballon à la température t et sous la pression $H-h$, est $P-p$.

« Par suite, le poids de l'air qui remplirait le ballon à 0 degré, et sous la pression de 760 millimètres, serait :

$$(P-p)\ \frac{760}{H-h} \cdot \frac{1+\alpha t}{1+kt},$$

α étant le coefficient de dilatation de l'air, et k celui du verre. Le poids du gaz est $P'-p'$, sous la pression $H'-h'$, et à la température t'. Le poids du même gaz, qui remplit le ballon à 0 degré, sous la pression de 760 millimètres, sera :

$$(P'-p')\ \frac{760}{H'-h'} \cdot \frac{1+\alpha t'}{1+kt'},$$

en admettant que le coefficient de dilatation du gaz est le même que celui de l'air.

« La densité du gaz est représentée par le rapport de ces deux poids :

$$\frac{P'-p'}{P-p} \cdot \frac{H-h}{H'-h'} \cdot \frac{1+kt}{1+kt'} \cdot \frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t}.$$

« Cette méthode exige la connaissance exacte de plusieurs éléments dont la détermination présente, en général, de grandes incertitudes.

« On a besoin de connaître très-exactement les températures t et t', que présentent l'air et le gaz au moment où l'on ferme le ballon. On se contente ordinairement d'observer un thermomètre placé dans le voisinage du ballon ; ce moyen est très-défectueux : le thermomètre est influencé par des circonstances étrangères, et la température qu'il indique peut être notablement différente de celle des couches d'air dans lesquelles il se trouve plongé, et, à plus forte raison, de celle du gaz qui remplit le ballon.

« Mais les plus grandes incertitudes consistent dans les pesées du ballon; car il faut peser ce ballon dans l'air, et, pour avoir son véritable poids, il faut ajouter à son poids apparent le poids de l'air qui se trouve déplacé par son enveloppe extérieure. Or, ce dernier poids est, dans certains cas, plus considérable que celui du gaz qui remplit le ballon, de sorte qu'il a besoin d'être connu au moins avec une précision égale. On est maître, jusqu'à un certain point, du gaz

qui doit remplir le ballon, on peut le préparer de manière à être sûr de sa pureté; mais il n'en est pas de même de l'air atmosphérique extérieur. Dans une chambre fermée, l'air peut changer de composition d'une manière très-sensible, sa température et la quantité d'humidité qu'il renferme varient incessamment.

« Par un artifice très-simple, M. Regnault évite complétement les incertitudes qui proviennent des changements dans l'air au milieu duquel on pèse le ballon. Au lieu d'équilibrer le ballon accroché sous l'un des plateaux, au moyen de poids placés sur le second plateau, M. Regnault l'équilibre au moyen d'un second ballon hermétiquement fermé et qui présente le même volume extérieur que le premier ballon. On accroche ce second ballon sous le second plateau de la balance, de façon à ce qu'il flotte dans la même couche d'air que le premier. Les deux ballons déplacent exactement le même volume d'air; toutes les variations qui surviennent dans l'air affectent exactement de la même manière les deux ballons, qu'elles proviennent de changements de température ou de pressions barométriques, ou des variations dans la composition de l'air. On n'a plus à se préoccuper, au moment des pesées, des observations du thermomètre, du baromètre, de l'hygromètre; il suffit d'attendre que les deux ballons se soient mis en équilibre de température, et une fois que l'équilibre est établi, il persiste indéfiniment. On a, par conséquent, un caractère bien certain pour reconnaître le moment où l'on doit inscrire la pesée.

« Cette méthode présente encore un autre avantage : le verre est une substance très-hygrométrique, la quantité d'eau qu'il condense à sa surface varie avec l'état d'humidité de l'air : cette quantité doit, par conséquent, varier dans les différentes pesées et apporter une nouvelle cause d'erreur. Cette cause d'erreur est complétement évitée par cette manière d'opérer : les deux ballons étant formés par le même verre, on peut admettre qu'ils condensent sensiblement des quantités égales d'humidité quand ils sont plongés dans le même air; il suffira donc d'essuyer les ballons au même moment et de les abandonner pendant un temps suffisamment long suspendus aux crochets de la balance, pour qu'ils se mettent exactement en équilibre de température et d'humidité. On reconnaît d'ailleurs que ce moment est arrivé par la constance des indications de la balance.

« Les ballons ont une capacité de 10 litres environ. Le ballon qui doit renfermer le gaz porte une monture à robinet; cette monture

est adaptée sur le col du ballon d'une manière particulière, qui permet de maintenir sans inconvénient le ballon, et même le robinet, dans la vapeur de l'eau bouillante. Cette monture se compose de deux pièces que l'on serre l'une contre l'autre au moyen de vis et qui comprennent entre elles une gorge. On enveloppe le col du ballon avec un bourrelet de chanvre fortement imprégné d'un mastic gras formé de parties égales de minium et de céruse, que l'on a broyés avec de l'huile de lin, de manière à en former une pâte dure. En serrant les deux parties de la monture au moyen des vis, on comprime le bourrelet dans la gorge, et l'excès de mastic sort entre les deux surfaces rapprochées. Pour que le mastic ne puisse pas pénétrer dans l'intérieur du ballon, on a rôdé exactement le plan supérieur de l'ouverture du col sur la surface intérieure du robinet.

« Ce mastic durcit très-promptement, surtout si l'on chauffe le ballon à plusieurs reprises dans la vapeur de l'eau bouillante ; une partie de l'huile de lin est exprimée, le mastic devient dur comme la pierre, et ferme indéfiniment d'une manière parfaitement hermétique, non-seulement à froid, mais encore à des températures élevées, sans que des variations brusques de température occasionnent des fissures.

« Lorsque le ballon est monté, il faut déterminer exactement le volume de l'air déplacé par sa surface extérieure. A cet effet, on le remplit complétement d'eau, et on le pèse plongé dans de l'eau ayant exactement la même température que celle qui remplit le ballon. Le poids apparent du ballon dans l'eau est assez peu considérable pour qu'il puisse être déterminé en attachant le ballon sous le plateau d'une balance de Fortin. Le ballon retiré de l'eau dans laquelle il se trouvait plongé, est essuyé extérieurement et pesé, rempli d'eau, sur une autre balance qui permet de déterminer son poids à un décigramme près. La différence entre ces deux pesées donne le poids de l'eau déplacée par la surface extérieure du ballon.

« On choisit maintenant un second ballon, fabriqué avec le même verre, et ayant à peu près la même capacité ; le poids de l'eau que déplace son volume extérieur est déterminé de la même manière, en ayant soin de le peser dans de l'eau ayant exactement la même température que celle dans laquelle on a pesé le premier ballon. Nous supposerons que le volume extérieur de ce second ballon soit un peu plus faible que celui du premier, garni de sa monture ; sur le col de ce second ballon est adaptée, avec du mastic ordinaire à la résine, une

monture métallique, composée d'un manchon en laiton, terminé par un crochet qui sert à attacher le ballon sous le plateau de la balance. Le poids de l'eau déplacée par cette monture, ajouté au poids trouvé précédemment pour l'eau déplacée par le volume extérieur du ballon, sera, peut-être, encore plus faible de *n* grammes que le poids de l'eau déplacée par le premier ballon; il suffit alors d'accrocher au second ballon un petit tube de verre, fermé par les deux bouts, et qui déplace précisément *n* centimètres cubes d'eau.

« Avant de fermer hermétiquement le second ballon avec sa monture, on introduit une certaine quantité de mercure qui est telle que, lorsque les deux ballons pleins d'air se trouvent accrochés sous la balance, il faut ajouter environ 10 grammes du côté du ballon à robinet pour faire l'équilibre.

« Les deux ballons ainsi disposés ont été soumis à plusieurs épreuves, pour s'assurer qu'ils satisfaisaient aux conditions requises; ils sont restés suspendus pendant quinze jours sous les plateaux de la balance, et l'équilibre a rigoureusement persisté pendant tout ce temps, bien que la température de l'air ait changé dans cet intervalle de 0 degrés à 17 degrés, et la pression barométrique de 741 à 771 millimètres.

« Voici maintenant la manière générale d'opérer. Le vide étant fait dans le ballon, aussi complétement que possible, on le met en communication avec l'appareil qui produit le gaz dont on cherche à déterminer la densité, et l'on ouvre le robinet de telle façon que le gaz conserve dans l'appareil un léger excès de pression. Lorsque le ballon est rempli de gaz, on le met de nouveau en communication avec la machine pneumatique, on fait un vide très-parfait, puis on le remplit de nouveau de gaz. Afin d'éviter toute correction sur la température, correction qui exigerait la connaissance du coefficient de dilatation du gaz, on dispose le ballon dans un vase en zinc, dans lequel on l'enveloppe complétement de glace fondante. Avant de fermer le ballon, on le met en communication immédiate avec l'atmosphère, afin que le gaz se mette en équilibre avec la pression atmosphérique.

« Le ballon sorti de la glace est lavé avec de l'eau, puis essuyé; on le suspend au crochet de la balance. Il faut un temps assez long, souvent plus de deux heures, pour que le ballon prenne exactement la température de l'air ambiant, et pour que sa surface se recouvre de la quantité normale d'humidité.

« M. Regnault signale une circonstance qui peut souvent faire commettre des erreurs dans les pesées. En essuyant le ballon avec un linge sec, on l'électrise d'une manière très-marquée, et cette électricité met un temps extrêmement long à se dissiper. Ainsi, le ballon frotté avec un linge sec pesait dans les premiers moments $\frac{3}{4}$ de gramme de plus que son poids véritable ; au bout d'une heure, il présentait encore une surcharge de $0^{gr},15$; après cinq heures, il était encore trop lourd de plus d'un centigramme.

« L'électricité disparaît entièrement en frottant le ballon avec un linge mouillé. Dans toutes ses expériences, M. Regnault avait soin d'essuyer les ballons avec une serviette légèrement humectée d'eau distillée, et avant de les accrocher à la balance il s'assurait, sur un électroscope à feuilles d'or, qu'ils ne présentaient pas trace d'électricité.

« On laissait souvent les ballons accrochés à la balance jusqu'au lendemain matin, pour s'assurer que le poids restait rigoureusement constant.

« La pression barométrique, ainsi que la force élastique du gaz qui reste dans le ballon après qu'on y a fait le vide, étaient mesurées au moyen d'un appareil particulier, que M. Regnault appelle *manomètre barométrique.* Cet appareil peut être construit facilement, et à peu de frais, par chaque physicien, et il présente une exactitude bien plus grande que celle que l'on obtient avec les baromètres des plus grandes dimensions. Il consiste en deux tubes A et B attachés sur une planche, qui est fixée elle-même d'une manière invariable contre un mur vertical.

« Le tube A est un baromètre de 20 millimètres de diamètre intérieur. On a fait bouillir le mercure avec le plus grand soin dans le tube, puis on a retourné le tube dans une cuvette remplie de mercure sec. La cuvette est une caisse rectangulaire en fonte, à deux compartiments; le plus petit de ces compartiments sert de cuvette au baromètre. Dans le second compartiment plonge le tube B qui a le même diamètre que le tube A, et qui peut, au moyen d'un tube en plomb, être mis en communication avec les appareils dans lesquels on doit mesurer des forces élastiques plus faibles que celles de l'atmosphère. Un robinet placé sur ce compartiment permet de faire baisser à volonté le niveau du mercure.

« Lorsque l'on veut déterminer la pression de l'atmosphère au moyen de cet appareil, on verse du mercure dans la cuvette, de ma-

nière à faire passer le niveau au-dessus de la cloison, puis on descend une vis à deux pointes noircies, jusqu'à ce que la pointe inférieure affleure exactement à la surface du mercure. On mesure, avec le cathétomètre, la différence de hauteur entre le niveau du mercure dans le baromètre et la pointe supérieure de la vis, et l'on ajoute à cette mesure la hauteur de la vis entre ses deux pointes.

« Après la pesée du ballon plein de gaz, on y fait le vide. Pour cela, on enveloppe de nouveau le ballon de glace, et on le met en communication au moyen d'un tube à trois branches, d'un côté avec la machine pneumatique, et de l'autre avec le tube du manomètre barométrique.

« On fait le vide, puis on sépare la machine pneumatique. Au bout de quelque temps on mesure avec le cathétomètre la différence de niveau des deux colonnes de mercure dans les tubes A et B. La force élastique du gaz est mesurée par cette différence de hauteur.

« La cloison qui divise la cuvette en deux compartiments est nécessaire à la conservation du baromètre; M. Regnault a reconnu en effet que lorsque l'on fait osciller fréquemment, et dans de grandes amplitudes la colonne barométrique, il ne tarde pas à s'introduire de très-petites quantités d'air dans le vide supérieur, et l'instrument se trouve vicié d'une manière sensible au bout de quelque temps. La présence de la cloison permet de séparer les deux compartiments au moment où l'on fait le vide, et au moment où on laisse rentrer l'air.

« Le ballon vide est pesé avec les précautions indiquées. La différence P—p entre les poids obtenus entre les deux pesées représente le poids du gaz qui remplit le ballon à 0 degré, sous une pression égale à la pression barométrique H observée au moment où l'on ferme le robinet, diminuée de la force élastique h du gaz qui est resté dans le ballon après qu'on y a fait le vide. Le poids du gaz à 0 degré, et sous la pression normale de 760 millimètres, est donc

$$(P - p)\ \frac{760}{H - h}.$$

« Pour obtenir une nouvelle pesée du même gaz, on met le ballon vide et enveloppé de glace fondante en communication avec l'appareil qui produit le gaz, et l'on recommence la série d'opérations qui a été indiquée. Le gaz devient ainsi plus pur à chaque opération. Ce

n'est qu'à partir du quatrième remplissage que le gaz présente rigoureusement le même poids. On commençait ordinairement les pesées après le troisième remplissage.

« Il est convenable de s'assurer si le gaz sur lequel on opère suit la loi de Mariotte dans les pressions plus faibles que celles de l'atmosphère : cette vérification est tout à fait nécessaire si l'on veut faire servir la densité du gaz à la détermination des poids atomiques; car la loi des volumes des gaz et les rapports simples qui existent entre leurs densités et les poids atomiques n'existent en toute rigueur qu'*à la limite*, c'est-à-dire pour l'état d'extrême dilatation. Il faut, par conséquent, s'assurer si l'anomalie dans ces lois ne commence pas déjà à se faire sentir vers la pression de l'atmosphère.

« On obtient cette vérification de la manière suivante : après la pesée du ballon rempli de gaz à 0 degré et sous la pression de l'atmosphère, on place le ballon dans la glace et on le met en communication avec la machine pneumatique et avec le tube B du manomètre barométrique; on fait un vide partiel, puis on sépare la machine. Au bout d'une heure on mesure la différence de niveau des deux colonnes qui donne la force élastique du gaz resté dans l'appareil. On ferme le robinet et on pèse le ballon.

« On détermine ainsi successivement et avec une très-grande exactitude le poids du gaz qui remplit le ballon sous des pressions de plus en plus faibles, et à la même température de 0 degré; on peut, par conséquent, s'assurer si les nombres obtenus dans ces pesées satisfont à la loi de Mariotte. Ce procédé est beaucoup plus exact que celui qui est fondé sur la mesure des volumes; il permet d'opérer sur le gaz maintenu rigoureusement à la même température.

« On trouvera plus loin des exemples de cette vérification.

« Enfin, au moyen du ballon disposé comme plus haut, on peut déterminer le poids du gaz qui remplit le ballon à la température de 100 degrés sous la pression de l'atmosphère, et par suite déterminer la densité d'un gaz par rapport à l'air pour la température de 100 degrés. Il faudra que cette nouvelle densité soit exactement la même que celle qui a été déduite de la pesée des gaz à 0 degré pour que la densité du gaz puisse servir dans le calcul des poids atomiques; car il est nécessaire pour cela que le gaz présente la même dilatation que l'air. Dans tous les cas, le poids du gaz qui remplit le ballon à 100 degrés, rapproché de celui qui le remplit à 0 degré, permet de calculer le coefficient de dilatation du gaz.

« Soient P le poids du gaz sous la pression H—h ; H′ la force élastique à la température T ; p le poids du gaz qui est sorti du ballon par l'exposition à la température T, on aura :

$$P \frac{H}{H-h} - P \frac{H'}{H-h} \frac{1+kT}{1+\alpha T} = p$$

d'où :

$$1 + \alpha T = \frac{(1+kT)\ H'}{H - \frac{p}{P}(H-h)}$$

« Pour exposer le ballon à la température de l'eau bouillante, il est suspendu au milieu d'un grand vase en tôle galvanisée, de $0^m,80$ de haut, et de $0^m,45$ de diamètre; le robinet se trouve immédiatement au-dessus du couvercle. Dans d'autres expériences, le robinet lui-même se trouvait plongé dans la vapeur, et on le manœuvrait au moyen d'une clef qui traversait une tubulure adaptée sur la paroi du vase. La chaudière renferme une couche d'eau de 2 décimètres d'épaisseur.

« Enfin, on peut s'assurer si le gaz suit la loi de Mariotte lorsqu'il est chauffé à la température de 100 degrés : il suffit pour cela de répéter, le ballon étant plongé dans la vapeur de l'eau bouillante, les expériences qui ont été faites plus haut sur le ballon enveloppé de glace fondante.

« En résumé, le procédé décrit par M. Regnault permet d'obtenir les densités des gaz avec plus de précision et avec beaucoup moins de peine que ceux qui ont été employés jusqu'ici. Il donne ces densités à des températures identiques à 0 degré et à 100 degrés, c'est-à-dire aux deux points fixes du thermomètre; par suite, il donne immédiatement le coefficient de dilatation du gaz. Enfin il permet de reconnaître avec une grande exactitude si le gaz suit la loi de Mariotte à la température de la glace fondante ou à celle de l'ébullition de l'eau.

« Voici les résultats des expériences faites par cette méthode :

Expériences sur l'air atmosphérique.

Détermination du poids de l'air sec qui remplit le ballon à 0 degré et sous la pression de 760 millimètres.

L'air était puisé au dehors dans une grande cour; il traversait un premier tube en U rempli de fragments de verre mouillés avec une dissolution de potasse caustique, puis un second tube rempli de potasse caustique en morceaux; enfin, un troisième tube rempli de ponce imbibée d'acide sulfurique concentré; lorsque le ballon s'était rempli d'air par aspiration, on établissait un excès de pression en faisant entrer de l'air au moyen d'un soufflet dont on attachait la buse au tube qui puisait l'air au dehors, et, pour établir ensuite l'équilibre de pression avec l'atmosphère, on enlevait une éprouvette pleine de mercure, dans laquelle plongeait un long tube communiquant immédiatement avec le ballon. Cette dernière précaution est indispensable, car l'air renfermé dans le ballon se trouve souvent sous une pression plus faible que celle de l'atmosphère, à cause de la résistance qu'éprouve le gaz à traverser les petits vides des tubes en U.

I. Ballon plein d'air dans la glace. Hauteur du baromètre réduite à 0 degré, au moment de la fermeture du robinet.....	$H_0 = 761^{mm},19$
Poids ajouté au ballon.....	$p = 1^{gr},487$
Ballon vide dans la glace. Force élastique de l'air resté dans le ballon au moment de la fermeture du robinet.....	$h_0 = 8^{mm},43$
Poids ajouté au ballon.....	$P = 14^{gr},141$
Poids de l'air enlevé par la machine.....	$12^{gr},654$
exerçant une pression de	$752^{mm},76$

On déduit de là pour le poids de l'air qui remplit le ballon à 0 degré et sous la pression de $0^m 760 = 12^{gr}, 7744$.

II. Ballon plein	$H_0 = 754^{mm},66$
	$p = 1^{gr},583$
Ballon vide.....	$h_0 = 7^{mm},00$
	$P = 14^{gr},1555$

$P - p = 12^{gr},5727$ sous la pression $H_0 - h_0 = 747^{mm},66$, d'où le poids de l'air à 0 degré et à $760 = 12^{gr},7800$.

M. Regnault a trouvé ainsi pour le poids de l'air qui remplit le ballon à 0 degré, sous la pression de 760 millimètres :

I.....	$12^{gr},7744$
II.....	12, 7800
III.....	12, 7809
IV.....	12, 7764
V.....	12, 7795
VI.....	12, 7775
VII.....	12, 7808
VIII.....	12, 7759
IX.....	12, 7790
Moyenne.....	12, 7781

La plus grande différence que l'on observe dans ces poids s'élève à $0^{gr},0065 = \frac{1}{2000}$ environ. Cette différence provient probablement plus des variations de la composition de l'air que des erreurs d'observation.

On est convenu de rapporter les densités des gaz à celle de l'air atmosphérique. Cette convention est fâcheuse, car elle suppose que la composition de l'air est absolument invariable. Il serait à désirer, comme le remarque M. Regnault, qu'à l'avenir on déterminât expérimentalement les densités des gaz, en prenant pour terme de comparaison un des gaz simples, faciles à préparer à l'état de pureté, par exemple l'oxygène. Ce choix serait d'autant plus convenable, que ce corps a déjà été choisi pour point de départ dans le calcul des équivalents chimiques.

Détermination du coefficient de dilatation de l'air.

Dans l'expérience n° I on a, pour le poids de l'air qui remplit le ballon à 0 degré et sous la pression de 760 millimètres, $12^{gr},7744$. Le ballon étant exposé dans la vapeur de l'eau bouillante sous la pression

$$H'_0 = 760^{mm},47 ;$$

il en est sorti un poids d'air :

$$p = 3^{gr},421.$$

On déduit de là :

$$T = 100^{\circ},02,$$

$$\left(P_{\circ} \frac{H'_{\circ}}{760} - p\right) = 9^{gr},3734,$$

$$P_{\circ} H'_{\circ} (1 + kT) = 12^{gr},774 \times 760,47 (1 + 0,0000233.\ 100^{\circ},02) ;$$

d'où :

$$\alpha = 0,003667.$$

Dans l'expérience n° II, on a eu :

Poids de l'air qui remplit le ballon à 0 degré et sous la pression de 760 millim. $= 12^{gr},7800$.

A la température de 99° 80, et sous la pression de $755^{mm},41$ il est sorti un poids d'air :

$$p = 3^{gr},366.$$

On déduit de là :

$$\alpha = 0,003663.$$

M. Regnault a vérifié l'exactitude de la loi de Mariotte pour l'air atmosphérique.

Densité du gaz azote.

Le gaz azote était préparé en faisant passer l'air à travers un tube en cuivre rempli de cuivre métallique et chauffé au rouge ; à la suite de ce tube, le gaz traversait un tube en U rempli de fragments de verre mouillés par une dissolution concentrée de potasse caustique, puis un second tube rempli de ponce sulfurique.

Poids du gaz azote qui remplit le ballon à 0 degré, et sous la pression de 760 millimètres, dans six expériences :

		Densités.
I	$12^{gr},4137$	0,97148
II	12, 4137	0,97148
III	12, 4145	0,97154
IV	12, 4147	0,97155
V	12, 4086	0,97108
VI	12, 4085	0,97108
	Moyenne	0,97137

La plus grande différence entre ces nombres s'élève à $\frac{1}{2000}$.

MM. Dumas et Boussingault ont trouvé dans trois expériences, pour la densité du gaz azote,

	0,970
	0,972
	0,974
Moyenne.....	0,972

Densité de l'hydrogène.

Le gaz hydrogène était préparé par le zinc et l'acide chlorhydrique. On versait cet acide bouillant, afin d'éviter de faire entrer de l'air dans l'appareil. Le gaz traversait un premier tube en U renfermant des couches alternatives de verre en fragments et de potasse caustique fortement humectée, puis un second tube rempli de fragments de verre sur lesquels on avait versé une dissolution saturée à chaud de bichlorure de mercure, qui s'étaient recouverts, par conséquent, de cristaux, et de la dissolution de ce sel. Le gaz traversait ensuite un troisième tube rempli de fragments de potasse caustique; enfin, un quatrième renfermant de la ponce sulfurique. L'appareil était disposé de façon à ce que l'on pût y faire le vide, ce qui facilite beaucoup la purification du gaz.

Trois expériences ont donné, pour le poids du gaz contenu dans le ballon à 0 degré et à 760 millimètres,

		Densités.
I	0gr,88591.....	0,06932
II	0, 88465.....	0,06923
III.....	0, 88484.....	0,06924
	Moyenne.....	0,06926

La densité du gaz hydrogène déduite de la composition de l'eau, telle qu'elle résulte des analyses de M. Dumas, et en admettant la densité du gaz oxygène = 1,10563, telle que nous la trouverons plus loin, est 0,06910, qui diffère très-peu de celle ci-dessus.

MM. Dumas et Boussingault annoncent (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. VIII, p. 201) qu'ils ont fait plusieurs déterminations de la densité du gaz hydrogène qui ont donné des nombres compris entre 0,0691 et 0,0695.

Densité de l'oxygène.

L'oxygène était préparé en chauffant le chlorate de potasse. Le gaz traversait le premier tube en U renfermant des fragments de verre mouillés par une dissolution de potasse caustique, puis un second tube renfermant de la potasse caustique en morceaux; enfin un troisième tube contenant de la ponce sulfurique. Poids du gaz oxygène contenu dans le ballon à 0 degré et à 760.

I.....	14gr,1276	1,10561
II.....	14, 1281	1,10564
III.....	14, 1283	1,10565
	Moyenne.....	1,10563

MM. Dumas et Boussingault indiquent dans leur Mémoire, p. 275, que les nombreuses déterminations qu'ils ont faites de la densité du gaz oxygène se sont trouvées comprises entre 1,105 et 1,107. Les trois déterminations qu'ils regardent comme les plus exactes, sont :

	1,1055
	1,1058
	1,1057
Moyenne.....	1,1057

Expériences sur le gaz acide carbonique.

Le gaz acide carbonique était préparé en décomposant le marbre blanc par l'acide chlorhydrique, le gaz traversait un flacon laveur renfermant une dissolution de bicarbonate de soude, puis un long tube renfermant de la ponce sulfurique. L'acide chlorhydrique était versé bouillant.

M. Regnault a trouvé pour le poids du gaz acide carbonique à 0 degré et sous la pression de 760 millimètres.

		Densités.
I.....	19gr,5397	1,52915
II.....	19, 5377	1,52900
III.....	19, 5397	1,52915
IV.....	19, 5385	1,52906
V.....	19, 5396	1,52915
	Moyenne.....	1,52910.

Coefficient de dilatation du gaz acide carbonique.

Dans l'expérience n° II, le poids du gaz carbonique qui remplit le ballon à 0 degré sous 760 millimètres était : $= 19^{gr},5377$.

Le ballon ayant été chauffé dans la vapeur de l'eau bouillante, à la température de 99°,94, sous la pression de 758^{mm}, 53, il est sorti un poids de gaz :

$$P' = 5^{gr},2685.$$

Ces données combinées avec celles de l'expérience n° II donnent pour le coefficient de dilatation du gaz acide carbonique :

$$0,003719.$$

Dans l'expérience n° IV, le poids du gaz remplissant le ballon à 0 degré, et sous la pression de 760 millimètres, est 19^{gr}, 5385. Le ballon ayant été chauffé à 99°, 85, sous la pression de 755^{mm}, 68, il en est sorti un poids de gaz : $= 5,247$. En combinant ces éléments avec ceux de l'expérience n° IV, on trouve :

$$\alpha = 0,003719.$$

M. Regnault a trouvé dans un précédent Mémoire (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome V, page 68), au moyen de la méthode dans laquelle le gaz conserve la même force élastique à 0 et à 100 degrés comme dans les expériences actuelles :

$$\alpha = 0,0037099.$$

M. Regnault s'est encore assuré qu'à la température de 0 degré et dans les pressions plus faibles que l'atmosphère, l'acide carbonique s'écarte de la loi de Mariotte d'une manière très-marquée ; mais il suit cette loi quand on le chauffe à 100 degrés sous des pressions plus faibles que celles de l'atmosphère.

La densité du gaz acide carbonique à 0 degré est :

Sous la pression de....	$760^{mm},00$	1,52910
	374, 13	1,52366
	224. 17	1,52145

La densité du gaz à 100 degrés est :

Sous la pression de....	760^{mm},00	1,52418
	338, 39	1,52410

La densité du gaz acide carbonique, en admettant pour le poids atomique du carbone le nombre 75,00, est 1,52024.

La densité trouvée à la température de 0 degré sous la pression de 760 millimètres, conduit à un poids atomique du carbone = 76,60 qui s'approche beaucoup du nombre 76,44 que les chimistes ont admis pendant longtemps d'après M. Berzelius.

On voit, par cet exemple, combien il faut de circonspection pour déduire un poids atomique de la densité d'un gaz.

7. — Tables des forces élastiques de la vapeur d'eau de — 10° à + 35° et de + 85° à 101°, par M. Regnault.

Nous extrayons des Mémoires de M. Regnault, sur les forces élastiques de la vapeur d'eau (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XI, p. 273, et t. XIV, p. 206) et de ses études sur l'hygrométrie (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XV, p. 129), deux tables qui sont nécessairement consultées par les chimistes.

La première renferme les forces élastiques de — 10° à + 35°, la seconde les forces élastiques de + 85° à 101°. Cette dernière donne, en même temps, les températures de l'ébullition de l'eau sous les différentes pressions comprises entre 433 et 787 millimètres.

TABLE DES FORCES ÉLASTIQUES DE LA VAPEUR D'EAU de — 10 à + 35 degrés.

Degrés.	Tension.	Différ.	Degrés.	Tension.	Différ.	Degrés.	Tension.	Différ.
o	mm	mm	o	mm	mm	o	mm	mm
—10,0	2,078	0,018	— 4,9	3,156	0,025	0,0	4,600	0,033
9,9	2,096	0,018	4,8	3,181	0,025	+0,1	4,633	0,033
9,8	2,114	0,018	4,7	3,206	0,025	0,2	4,667	0,033
9,7	2,132	0,018	4,6	3,231	0,026	0,3	4,700	0,033
9,6	2,150	0,018	4,5	3,257	0,026	0,4	4,733	0,033
9,5	2,168	0,018	4,4	3,283	0,026	0,5	4,767	0,034
9,4	2,186	0,018	4,3	3,309	0,026	0,6	4,801	0,034
9,3	2,204	0,019	4,2	3,335	0,026	0,7	4,836	0,034
9,2	2,223	0,019	4,1	3,361	0,026	0,8	4,871	0,034
9,1	2,242	0,019	4,0	3,387	0,027	0,9	4,905	0,034
9,0	2,261	0,019	3,9	3,414	0,027	1,0	4,940	0,035
8,9	2,280	0,019	3,8	3,441	0,027	1,1	4,975	0,035
8,8	2,299	0,019	3,7	3,468	0,027	1,2	5,011	0,035
8,7	2,318	0,019	3,6	3,495	0,027	1,3	5,047	0,035
8,6	2,337	0,019	3,5	3,522	0,028	1,4	5,082	0,035
8,5	2,356	0,020	3,4	3,550	0,028	1,5	5,118	0,037
8,4	2,376	0,020	3,3	3,578	0,028	1,6	5,155	0,037
8,3	2,396	0,020	3,2	3,606	0,028	1,7	5,191	0,037
8,2	2,416	0,020	3,1	3,634	0,028	1,8	5,228	0,037
8,1	2,436	0,020	3,0	3,662	0,029	1,9	5,265	0,037
8,0	2,456	0,021	2,9	3,691	0,029	2,0	5,302	0,038
7,9	2,477	0,021	2,8	3,720	0,029	2,1	5,340	0,038
7,8	2,498	0,021	2,7	3,749	0,029	2,2	5,378	0,038
7,7	2,519	0,021	2,6	3,778	0,029	2,3	5,416	0,038
7,6	2,540	0,021	2,5	3,807	0,029	2,4	5,454	0,038
7,5	2,561	0,021	2,4	3,836	0,029	2,5	5,491	0,039
7,4	2,582	0,021	2,3	3,865	0,030	2,6	5,530	0,039
7,3	2,603	0,021	2,2	3,895	0,030	2,7	5,569	0,039
7,2	2,624	0,021	2,1	3,925	0,030	2,8	5,608	0,039
7,1	2,645	0,021	2,0	3,955	0,030	2,9	5,647	0,039
7,0	2,666	0,022	1,9	3,985	0,031	3,0	5,687	0,040
6,9	2,688	0,022	1,8	4,016	0,031	3,1	5,727	0,040
6,8	2,710	0,022	1,7	4,047	0,031	3,2	5,767	0,040
6,7	2,732	0,022	1,6	4,078	0,031	3,3	5,807	0,040
6,6	2,754	0,022	1,5	4,109	0,031	3,4	5,848	0,040
6,5	2,776	0,022	1,4	4,140	0,031	3,5	5,889	0,041
6,4	2,798	0,023	1,3	4,171	0,032	3,6	5,930	0,041
6,3	2,821	0,023	1,2	4,203	0,032	3,7	5,972	0,041
6,2	2,844	0,023	1,1	4,235	0,032	3,8	6,014	0,041
6,1	2,867	0,023	1,0	4,267	0,032	3,9	6,055	0,041
6,0	2,890	0,024	0,9	4,299	0,032	4,0	6,097	0,043
5,9	2,914	0,024	0,8	4,331	0,033	4,1	6,140	0,043
5,8	2,938	0,024	0,7	4,364	0,033	4,2	6,183	0,043
5,7	2,962	0,024	0,6	4,397	0,033	4,3	6,226	0,043
5,6	2,986	0,024	0,5	4,430	0,033	4,4	6,270	0,043
5,5	3,010	0,024	0,4	4,463	0,034	4,5	6,313	0,044
5,4	3,034	0,024	0,3	4,497	0,034	4,6	6,357	0,044
5,3	3,058	0,024	0,2	4,531	0,034	4,7	6,401	0,044
5,2	3,082	0,024	0,1	4,565	0,035	4,8	6,445	0,044
5,1	3,106	0,025	0,0	4,600		4,9	6,490	
5,0	3,131							

Suite de la TABLE DES FORCES ÉLAST. DE LA VAPEUR D'EAU de — 10 à + 35 degrés.

Degrés.	Tension.	Différ.	Degrés.	Tension.	Différ.	Degrés.	Tension.	Différ.
o	mm	mm	o	mm	mm	o	mm	mm
+5,0	6,534	0,046	+10,0	9,165	0,062	+15,0	12,699	0,082
5,1	6,580	0,046	10,1	9,227	0,062	15,1	12,781	0,082
5,2	6,625	0,046	10,2	9,288	0,062	15,2	12,864	0,082
5,3	6,671	0,046	10,3	9,350	0,062	15,3	12,947	0,082
5,4	6,717	0,046	10,4	9,412	0,062	15,4	13,029	0,082
5,5	6,763	0,047	10,5	9,474	0,063	15,5	13,112	0,085
5,6	6,810	0,047	10,6	9,537	0,063	15,6	13,197	0,085
5,7	6,857	0,047	10,7	9,601	0,063	15,7	13,281	0,085
5,8	6,904	0,047	10,8	9,665	0,063	15,8	13,366	0,085
5,9	6,951	0,047	10,9	9,728	0,063	15,9	13,451	0,085
6,0	6,998	0,049	11,0	9,792	0,065	16,0	13,536	0,087
6,1	7,047	0,049	11,1	9,857	0,065	16,1	13,623	0,087
6,2	7,095	0,049	11,2	9,923	0,065	16,2	13,710	0,087
6,3	7,144	0,049	11,3	9,989	0,065	16,3	13,797	0,087
6,4	7,193	0,049	11,4	10,054	0,065	16,4	13,885	0,087
6,5	7,242	0,050	11,5	10,120	0,067	16,5	13,972	0,090
6,6	7,292	0,050	11,6	10,187	0,067	16,6	14,062	0,090
6,7	7,342	0,050	11,7	10,255	0,067	16,7	14,151	0,090
6,8	7,392	0,050	11,8	10,322	0,067	16,8	14,241	0,090
6,9	7,442	0,050	11,9	10,389	0,067	16,9	14,331	0,090
7,0	7,492	0,052	12,0	10,457	0,069	17,0	14,421	0,092
7,1	7,544	0,052	12,1	10,526	0,069	17,1	14,513	0,092
7,2	7,595	0,052	12,2	10,596	0,069	17,2	14,605	0,092
7,3	7,647	0,052	12,3	10,665	0,069	17,3	14,697	0,092
7,4	7,699	0,052	12,4	10,734	0,069	17,4	14,790	0,092
7,5	7,751	0,053	12,5	10,804	0,071	17,5	14,882	0,095
7,6	7,804	0,053	12,6	10,875	0,071	17,6	14,977	0,095
7,7	7,857	0,053	12,7	10,947	0,071	17,7	15,072	0,095
7,8	7,910	0,053	12,8	11,019	0,071	17,8	15,167	0,095
7,9	7,964	0,053	12,9	11,090	0,071	17,9	15,262	0,095
8,0	8,017	0,055	13,0	11,162	0,073	18,0	15,357	0,097
8,1	8,072	0,055	13,1	11,235	0,073	18,1	15,454	0,097
8,2	8,126	0,055	13,2	11,309	0,073	18,2	15,552	0,097
8,3	8,181	0,055	13,3	11,383	0,073	18,3	15,650	0,097
8,4	8,236	0,055	13,4	11,456	0,073	18,4	15,747	0,097
8,5	8,291	0,056	13,5	11,530	0,075	18,5	15,845	0,100
8,6	8,347	0,056	13,6	11,605	0,075	18,6	15,945	0,100
8,7	8,404	0,056	13,7	11,681	0,075	18,7	16,045	0,100
8,8	8,461	0,056	13,8	11,757	0,075	18,8	16,145	0,100
8,9	8,517	0,056	13,9	11,832	0,075	18,9	16,246	0,100
9,0	8,574	0,058	14,0	11,908	0,078	19,0	16,346	0,103
9,1	8,632	0,058	14,1	11,986	0,078	19,1	16,449	0,103
9,2	8,690	0,058	14,2	12,064	0,078	19,2	16,552	0,103
9,3	8,748	0,058	14,3	12,142	0,078	19,3	16,655	0,103
9,4	8,807	0,058	14,4	12,220	0,078	19,4	16,758	0,103
9,5	8,865	0,060	14,5	12,298	0,080	19,5	16,861	0,106
9,6	8,925	0,060	14,6	12,378	0,080	19,6	16,967	0,106
9,7	8,985	0,060	14,7	12,458	0,080	19,7	17,073	0,106
9,8	9,045	0,060	14,8	12,538	0,080	19,8	17,179	0,106
9,9	9,105		14,9	12,619		19,9	17,285	

Fin de la TABLE DES FORCES ÉLAST. DE LA VAPEUR D'EAU de — 10 à + 35 degrés.

Degrés.	Tension.	Différ.	Degrés.	Tension.	Différ.	Degrés.	Tension.	Différ.
o	mm	mm	o	mm	mm	o	mm	mm
+20,0	17,391	0,109	+25,0	23,550	0,142	+30,0	31,548	0,181
20,1	17,500	0,109	25,1	23,692	0,142	30,1	31,729	0,182
20,2	17,608	0,109	25,2	23,834	0,142	30,2	31,911	0,183
20,3	17,717	0,109	25,3	23,976	0,142	30,3	32,094	0,184
20,4	17,826	0,109	25,4	24,119	0,142	30,4	32,278	0,185
20,5	17,935	0,112	25,5	24,261	0,145	30,5	32,463	0,187
20,6	18,047	0,112	25,6	24,406	0,145	30,6	32,650	0,187
20,7	18,159	0,112	25,7	24,552	0,145	30,7	32,837	0,189
20,8	18,271	0,112	25,8	24,697	0,145	30,8	33,026	0,189
20,9	18,383	0,112	25,9	24,842	0,145	30,9	33,215	0,189
21,0	18,495	0,115	26,0	24,988	0,150	31,0	33,405	0,190
21,1	18,610	0,115	26,1	25,138	0,150	31,1	33,596	0,191
21,2	18,724	0,115	26,2	25,288	0,150	31,2	33,787	0,191
21,3	18,839	0,115	26,3	25,438	0,150	31,3	33,980	0,193
21,4	18,954	0,115	26,4	25,588	0,150	31,4	34,174	0,194
21,5	19,069	0,118	26,5	25,738	0,153	31,5	34,368	0,194
21,6	19,187	0,118	26,6	25,891	0,153	31,6	34,564	0,196
21,7	19,305	0,118	26,7	26,045	0,153	31,7	34,761	0,197
21,8	19,423	0,118	26,8	26,198	0,153	31,8	34,959	0,198
21,9	19,541	0,118	26,9	26,351	0,153	31,9	35,159	0,200
22,0	19,659	0,121	27,0	26,505	0,158	32,0	35,359	0,200
22,1	19,780	0,121	27,1	26,663	0,158	32,1	35,559	0,200
22,2	19,901	0,121	27,2	26,820	0,158	32,2	35,760	0,201
22,3	20,022	0,121	27,3	26,978	0,158	32,3	35,962	0,202
22,4	20,143	0,121	27,4	27,136	0,158	32,4	36,165	0,203
22,5	20,265	0,125	27,5	27,294	0,161	32,5	36,370	0,205
22,6	20,389	0,125	27,6	27,455	0,161	32,6	36,576	0,206
22,7	20,514	0,125	27,7	27,617	0,161	32,7	36,783	0,207
22,8	20,639	0,125	27,8	27,778	0,161	32,8	36,991	0,208
22,9	20,763	0,125	27,9	27,939	0,161	32,9	37,200	0,209
23,0	20,888	0,128	28,0	28,101	0,166	33,0	37,410	0,211
23,1	21,016	0,128	28,1	28,267	0,166	33,1	37,621	0,211
23,2	21,144	0,128	28,2	28,433	0,166	33,2	37,832	0,213
23,3	21,272	0,128	28,3	28,599	0,166	33,3	38,045	0,213
23,4	21,400	0,128	28,4	28,765	0,166	33,4	38,258	0,215
23,5	21,528	0,131	28,5	28,931	0,170	33,5	38,473	0,216
23,6	21,659	0,131	28,6	29,101	0,170	33,6	38,689	0,217
23,7	21,790	0,131	28,7	29,271	0,170	33,7	38,906	0,218
23,8	21,921	0,131	28,8	29,441	0,170	33,8	39,124	0,220
23,9	22,053	0,131	28,9	29,612	0,170	33,9	39,344	0,221
24,0	22,184	0,135	29,0	29,782	0,174	34,0	39,565	0,221
24,1	22,319	0,135	29,1	29,956	0,174	34,1	39,786	0,221
24,2	22,453	0,135	29,2	30,131	0,174	34,2	40,007	0,223
24,3	22,588	0,135	29,3	30,305	0,174	34,3	40,230	0,225
24,4	22,723	0,135	29,4	30,479	0,174	34,4	40,455	0,225
24,5	22,858	0,138	29,5	30,654	0,179	34,5	40,680	0,227
24,6	22,996	0,138	29,6	30,833	0,179	34,6	40,907	0,228
24,7	23,135	0,138	29,7	31,011	0,179	34,7	41,135	0,229
24,8	23,273	0,138	29,8	31,190	0,179	34,8	41,364	0,231
24,9	23,411		29,9	31,369	0,179	34,9	41,595	0,232
			30,0	31,548		35,0	41,827	

TABLE

DES FORCES ÉLASTIQUES DE LA VAPEUR D'EAU DE + 85 à 101 DEGRÉS.

Degré.	Tension.	Différ.	Degré.	Tension.	Différ.	Degré.	Tension.	Différ.	Degré.	Tension.	Différ.
o	mm		o	mm		o	mm		o	mm	
85,0	433,04	1,71	89,0	505,76	1,94	93,0	588,41	2,20	97,0	682,03	2,49
85,1	434,75	1,71	89,1	507,70	1,95	93,1	590,61	2,21	97,1	684,52	2,50
85,2	436,46	1,71	89,2	509,65	1,95	93,2	592,82	2,22	97,2	687,02	2,51
85,3	438,17	1,72	89,3	511,60	1,96	93,3	595,04	2,22	97,3	689,53	2,51
85,4	439,89	1,73	89,4	513,56	1,97	93,4	597,26	2,23	97,4	692,04	2,52
85,5	441,62	1,73	89,5	515,53	1,97	93,5	599,49	2,23	97,5	694,56	2,52
85,6	443,35	1,74	89,6	517,50	1,98	93,6	601,72	2,25	97,6	697,08	2,53
85,7	445,09	1,75	89,7	519,48	1,98	93,7	603,97	2,25	97,7	699,61	2,54
85,8	446,84	1,75	89,8	521,46	1,99	93,8	606,22	2,26	97,8	702,15	2,55
85,9	448,59	1,75	89,9	523,45	2,00	93,9	608,48	2,26	97,9	704,70	2,56
86,0	450,34	1,76	90,0	525,45	2,00	94,0	610,74	2,27	98,0	707,26	2,56
86,1	452,10	1,77	90,1	527,45	2,01	94,1	613,01	2,28	98,1	709,82	2,57
86,2	453,87	1,77	90,2	529,46	2,02	94,2	615,29	2,29	98,2	712,39	2,58
86,3	455,64	1,78	90,3	531,48	2,02	94,3	617,58	2,29	98,3	714,97	2,59
86,4	457,42	1,79	90,4	533,50	2,03	94,4	619,87	2,30	98,4	717,56	2,59
86,5	459,21	1,79	90,5	535,53	2,04	94,5	622,17	2,31	98,5	720,15	2,60
86,6	461,00	1,80	90,6	537,57	2,04	94,6	624,48	2,31	98,6	722,75	2,60
86,7	462,80	1,80	90,7	539,61	2,05	94,7	626,79	2,32	98,7	725,35	2,61
86,8	464,60	1,81	90,8	541,66	2,06	94,8	629,11	2,33	98,8	727,96	2,62
86,9	466,41	1,81	90,9	543,72	2,06	94,9	631,44	2,34	98,9	730,58	2,63
87,0	468,22	1,82	91,0	545,78	2,07	95,0	633,78	2,34	99,0	733,21	2,64
87,1	470,04	1,83	91,1	547,85	2,07	95,1	636,12	2,35	99,1	735,85	2,65
87,2	471,87	1,83	91,2	549,92	2,08	95,2	638,47	2,36	99,2	738,50	2,66
87,3	473,70	1,84	91,3	552,00	2,09	95,3	640,83	2,36	99,3	741,16	2,67
87,4	475,54	1,84	91,4	554,09	2,10	95,4	643,19	2,38	99,4	743,83	2,67
87,5	477,38	1,85	91,5	556,19	2,10	95,5	645,57	2,38	99,5	746,50	2,68
87,6	479,23	1,85	91,6	558,29	2,10	95,6	647,95	2,39	99,6	749,18	2,69
87,7	481,08	1,86	91,7	560,39	2,12	95,7	650,34	2,39	99,7	751,87	2,70
87,8	482,94	1,87	91,8	562,51	2,12	95,8	652,73	2,40	99,8	754,57	2,71
87,9	484,81	1,88	91,9	564,63	2,13	95,9	655,13	2,41	99,9	757,28	2,72
88,0	486,69	1,88	92,0	566,76	2,13	96,0	657,54	2,41	100,0	760,00	2,73
88,1	488,57	1,88	92,1	568,89	2,14	96,1	659,95	2,42	100,1	762,73	2,73
88,2	490,45	1,89	92,2	571,03	2,15	96,2	662,37	2,43	100,2	765,46	2,74
88,3	492,34	1,90	92,3	573,18	2,16	96,3	664,80	2,44	100,3	768,20	2,75
88,4	494,24	1,91	92,4	575,34	2,16	96,4	667,24	2,45	100,4	771,95	2,76
88,5	496,15	1,91	92,5	577,50	2,17	96,5	669,69	2,46	100,5	773,71	2,77
88,6	498,06	1,92	92,6	579,67	2,17	96,6	672,14	2,46	100,6	776,48	2,78
88,7	499,98	1,92	92,7	581,84	2,18	96,7	674,60	2,47	100,7	779,26	2,78
88,8	501,90	1,92	92,8	584,02	2,19	96,8	677,07	2,48	100,8	782,04	2,79
88,9	503,82	1,94	92,9	586,21	2,20	96,9	679,55	2,48	100,9	784,83	2,80
89,0	505,76		93,0	588,41		97,0	682,03		101,0	787,63	

8. — Lettre de M. Faraday à M. Dumas sur la liquéfaction des gaz. (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XIII, p. 121.)

Pour obtenir la liquéfaction de gaz, jusqu'ici incoercibles, M. Faraday a uni la pression à l'abaissement de température. Il emploie, comme mélange réfrigérant, le bain d'acide carbonique et d'éther, qu'il dispose en outre sous le récipient de la machine pneumatique. Dans ces conditions, l'abaissement de température est tellement considérable que l'acide carbonique du bain n'est pas plus volatil que l'eau à + 30°.

Voici quels sont les résultats obtenus par M. Faraday.

Le gaz oléfiant s'est condensé en un beau liquide clair, incolore, transparent, mais il ne s'est pas solidifié; il dissout les résines, les huiles et les corps bitumineux.

L'acide hydriodique pur peut être obtenu soit à l'état solide, soit à l'état liquide; l'acide hydriodique solide est très-clair, incolore et tranparent, en général avec quelques fissures qui traversent la masse; il ressemble beaucoup à de la glace.

L'acide hydrobromique peut aussi être obtenu soit en liqueur limpide et incolore, soit en un corps solide clair et transparent.

Ces deux acides exigent une distillation très-soignée, dans des vases clos, et sous une forte pression, pour être obtenus purs et incolores.

L'acide fluosilicique a été condensé à l'état liquide, mais il faut opérer à la plus basse température; il est extrêmement liquide et mobile comme de l'éther chaud. Il produit alors une pression de 9 atmosphères environ, et ne donne aucun signe de solidification; il est transparent et incolore.

L'acide fluoborique et l'hydrogène phosphoré ont présenté quelques indices de condensation.

L'acide chlorhydrique se liquéfie aisément avec moins d'une atmosphère de pression, mais il ne se solidifie pas.

L'acide sulfureux se congèle de suite.

L'hydrogène sulfuré devient solide et constitue alors une masse blanche transparente cristalline, ressemblant plutôt à du nitrate d'ammoniaque, ou à du camphre, qu'à de l'eau congelée.

En passant de l'état liquide à l'état solide sans être dispersé en neige, l'acide carbonique constitue une très-belle substance transparente comme du cristal.

L'acide carbonique solide exerce une pression de 6 atmosphères, ce qui indique avec quelle facilité l'acide liquéfié liquide doit devenir solide lorsqu'il est abandonné à l'air libre.

L'oxyde de chlore est une belle substance cristalline rouge orangé très-friable ; elle ne présente aucun indice de puissance explosive.

Le protoxyde d'azote peut être solidifié.

Il constitue alors un beau corps cristallin, transparent ou incolore ; mais dans cet état, sa vapeur ne fait pas équilibre à la pression d'une atmosphère, et ce résultat s'accorde avec une autre expérience, dans laquelle, ayant ouvert un vase contenant ce liquide, une partie s'en est évaporée, a refroidi le reste, mais ne l'a pas solidifié. Le froid produit par cette évaporation est très-grand, il est facile de s'en assurer en mettant le tube et son contenu dans un bain d'acide carbonique solide et d'éther. Au contact de l'air atmosphérique, ce bain, qui gèle d'une manière si instantanée le mercure, s'est comporté comme l'aurait fait un vase rempli de liquide chaud, et à l'instant il a fait violemment bouillir le protoxyde d'azote.

Le cyanogène se congèle, comme l'a déjà prouvé M. Bussy.

L'ammoniaque, parfaitement pure et sèche, peut être obtenue comme une substance solide blanche, cristalline et transparente, plus pesante que l'ammoniaque liquide et ayant très-peu d'odeur.

L'hydrogène arséniqué et le chlore ne passent pas de l'état liquide à l'état solide.

L'alcool devient épais comme de l'huile froide, mais ne cristallise pas, non plus que le caoutchène, le camphène et l'huile de térébenthine ; mais ces corps deviennent visqueux.

Le bioxyde d'azote et l'oxyde de carbone n'ont donné aucun signe de liquéfaction à la plus basse température et à une pression de 30 à 35 atmosphères.

9. — Expériences concernant les modifications apportées à certaines réactions chimiques par une très-basse température. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 193, 293 et 817.)

M. Schroetter a observé que le chlore liquéfié, en employant comme moyen réfrigérant l'acide carbonique solide sans l'aide d'aucune pression, n'agit ni sur le phosphore ni sur l'antimoine. Dans les mêmes conditions, le fer pyrophorique est sans action sur l'oxygène, et le platine en éponge ne peut déterminer la combustion de

l'hydrogène. Le potassium reste aussi sans altération en contact avec le protoxyde d'azote liquéfié par le procédé de M. Natterer.

M. Dumas a repris quelques-unes des expériences de M. Schroetter, et il a reconnu :

Que le phosphore en tombant dans le chlore liquéfié et refroidi par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, s'y enflamme avec une violente explosion.

Le phosphore refroidi d'avance dans le bain réfrigérant s'enflamme encore de même.

L'arsenic pris à la température ordinaire s'enflamme en tombant dans le chlore liquide.

Ces résultats infirment une partie de ceux annoncés par M. Schroetter; toutefois M. Dumas a constaté l'exactitude des faits qui concernent l'antimoine; on peut même distiller le chlore liquide sur l'antimoine sans qu'il y ait aucune réaction.

MM. Donny et Mareska, qui s'occupent de recherches analogues, ont ajouté quelques données aux faits précédents; leurs expériences sont conformes à celles de M. Dumas, en ce qui concerne le phosphore et l'arsenic; quant à l'antimoine, lorsqu'on en projette la poudre dans du chlore refroidi à —80 ou même à —90°, il se produit un grand dégagement de chaleur et de lumière. MM. Donny et Mareska ont aussi constaté que l'ammoniaque continue d'agir sur le chlore liquéfié et refroidi.

Le soufre, l'iode et le brome se combinent également avec le chlore à —90°; mais dans plusieurs circonstances on remarque une grande diminution des affinités. L'acide sulfurique ne décompose plus l'iodure de potassium ni le chlorate de potasse, il ne paraît plus agir sur les alcalis ni sur les carbonates alcalins. Ces expériences ont été faites avec l'acide sulfurique monohydraté, auquel on avait ajouté de l'eau de manière à réduire sa densité de un ou de deux centièmes; il ne se solidifie plus alors et reste visqueux, même par le plus grand froid, et bien qu'il mouille les corps il ne rougit plus le papier de tournesol. Le même acide qui n'a pas reçu cette addition d'eau est solide et cristallin à — 34°.

Enfin, le potassium et le sodium conservent leur état métallique dans le chlore à — 80°.

10. — Sur la condensation de quelques gaz; par M. Natterer (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LIV, p. 254).

En continuant ses expériences sur la condensation des gaz, M. Nat-

terer a réussi à obtenir le gaz fluosilicique à l'état liquide, limpide comme l'eau ; et à l'état solide, en se servant du protoxyde d'azote comme moyen réfrigérant. L'acide carbonique gazeux, reçu dans un vase de verre plongé dans le protoxyde d'azote liquide, y tapisse les parois sous forme d'une couche de glace épaisse parfaitement transparente, mais sans apparence cristalline.

En ajoutant le protoxyde d'azote liquide au sulfide de carbone (avec lequel il se mêle en toutes proportions), et en portant le mélange sous le récipient d'une machine pneumatique, on voit le thermomètre descendre jusqu'à —140°; à cette température si basse ni le chlore ni le sulfide de carbone ne perdent de leur fluidité.

11. — Appareil pour produire artificiellement la congélation de l'eau (*Extrait d'expériences* faites par MM. Dusserre).

On sait depuis longtemps que certains sels, mélangés avec des acides ou de l'eau, peuvent produire un abaissement notable de température. MM. Dusserre ont eu l'idée de construire un appareil particulier pour tirer parti de ce fait et obtenir de la glace artificielle. Ils se servent d'un appareil en fer-blanc, divisé en plusieurs cavités concentriques, s'emboîtant l'une dans l'autre sans communiquer toutes ensemble. Dans les unes s'introduit l'eau à congeler, et dans les autres le mélange propre à produire le froid.

Le mélange réfrigérant se compose de sulfate de soude cristallisé et d'acide hydrochlorique du commerce. Le sulfate de soude doit contenir toute son eau de cristallisation (56 pour 100); il produit aussi un abaissement de température d'autant plus grand qu'il est plus divisé, et que les cristaux sont plus fins. Quant à l'acide, il s'emploie tel qu'on le trouve dans le commerce (il pèse 21 degrés au pèse-acide); les proportions les plus favorables sont : sel 3, acide 2.

Pour agir sur 6 litres d'eau on prend 2,100 grammes de sulfate de soude et 1,400 grammes d'acide. Le mélange doit se faire rapidement, et rester cinq ou six minutes dans la cavité qui lui est destinée. Au bout de ce temps, le mélange est renouvelé, et l'on répète cinq à six fois cette opération. On obtient ainsi 3 ou 4 kilogrammes de glace des 6 kilogrammes d'eau employée. Au moment du plus grand abaissement de température le thermomètre descend entre — 16 et — 18°.

12. — Nouveau procédé eudiométrique pour estimer en volume le rapport des éléments de l'air atmosphérique; par M. Lassaigne (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 890).

Le procédé consiste à introduire dans un petit flacon 3 à 4 grammes de tournure de cuivre rouge, à verser ensuite de l'eau distillée jusqu'à moitié du flacon, puis à le remplir avec une solution concentrée d'ammoniaque. Ce flacon, rempli exactement, est bouché avec son bouchon de verre, et renversé dans la cuve à eau, en prenant la précaution que la tournure de cuivre ne vienne pas se déposer sur l'orifice du flacon. Cette première disposition étant prise, on mesure, dans un tube gradué rempli d'eau, un volume d'air, et, à l'aide d'un petit entonnoir de verre, on le fait passer dans le flacon qu'on a débouché sous l'eau. Cette manœuvre étant accomplie, on bouche aussitôt le flacon et on le retire de la cuve pneumatique pour l'agiter sans cesse pendant huit à dix minutes. En moins d'une ou deux minutes, on voit l'ammoniaque prendre une teinte bleuâtre, qui se fonce de plus en plus par la formation du bioxyde de cuivre ammoniacal. Cette teinte bleue arrive bientôt à son maximum d'intensité en opérant sur 15 à 20 centimètres cubes d'air; alors elle s'affaiblit peu à peu, lorsque tout l'oxygène du volume d'air sur lequel on a opéré a été absorbé; cette décoloration successive, qui devient un indice de la fin de l'opération, est due à la réaction du cuivre en excès sur l'ammoniure de deutoxyde qui se transforme en ammoniure de protoxyde incolore.

Lorsqu'on est arrivé à ce point de l'expérience, on fait passer le résidu gazeux dans le tube gradué pour le mesurer, en prenant les précautions indispensables dans ces sortes d'opérations.

Le volume du gaz azote, déterminé par ce procédé, a toujours été de deux ou trois dixièmes de degré plus grand que celui obtenu par l'action du phosphore sur l'air. Le rapport a été de :: 79 : 79,22.

Dans l'analyse d'un mélange artificiel, composé de 41,5 d'air et 57,5 de gaz azote, mélange dans lequel la proportion d'azote s'élevait, par conséquent, à 90,2, le nouveau moyen a indiqué 90 de gaz azote.

13. — Expériences constatant l'efficacité des lampes de Davy dans des mélanges d'air et de vapeurs inflammables; par M. Boussingault (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 515).

M. Boussingault s'est assuré que les lampes de Davy garnies d'un

tissu métallique, portant 144 mailles par centimètre carré, peuvent être maintenues dans différents mélanges d'air et de gaz hydrogène, sans produire aucune explosion. Cette enveloppe métallique suffit encore pour empêcher l'inflammation d'un mélange d'air et de vapeurs combustibles émanant d'un liquide très-volatil, tel que l'éther et le naphte; l'alcool et l'essence de térébenthine se comportent d'une manière analogue et peuvent être portés à l'ébullition.

14. — De l'action du charbon sur les solutions métalliques; par M. A. Chevallier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1279).

M. A. Chevallier vient d'ajouter les faits les plus intéressants à ceux que plusieurs chimistes sont déjà parvenus à rattacher aux propriétés absorbantes du charbon.

Le charbon ne sépare pas seulement les matières colorantes, dissoutes dans l'eau, il enlève encore à celle-ci la chaux et les sels de chaux, comme l'a reconnu M. Payen; M. Graham a également signalé l'action du charbon sur l'iode dissous dans l'iodure de potassium, sur les sous-sels de plomb solubles, sur les oxydes métalliques dissous dans l'ammoniaque et dans la potasse.

Voici maintenant les faits établis par M. Chevallier; ils sont aussi importants du point de vue pratique que du point de vue théorique.

M. Chevallier a reconnu :

1° Que le charbon végétal enlevait les sels de plomb, l'acétate et l'azotate contenus dans l'eau, l'alcool, le vin et l'acide acétique.

2° Que cette séparation qui avait lieu à froid se faisait beaucoup plus rapidement en s'aidant de l'action de la chaleur;

3° Qu'il faut plus de charbon végétal pour enlever ces sels aux liquides qui les contiennent, qu'il ne faut de charbon animal.

Il conseille ensuite d'employer :

4° Pour enlever à froid 50 centigrammes d'acétate de plomb dissous dans 100 grammes d'eau, 5 grammes de charbon végétal et cinq jours de contact;

5° Pour enlever à 100 grammes d'eau distillée 50 centigrammes d'azotate de plomb, six jours de contact et 10 grammes de charbon végétal;

6° Pour enlever à froid à 100 grammes d'eau 1 gramme d'acétate de plomb, 1 gramme de charbon animal non lavé et quarante-huit heures de contact;

7° Pour enlever à froid à 100 grammes d'eau 50 centigrammes d'azotate de plomb, 2gr,50 de noir animal non lavé et quarante-huit heures de contact;

8° Pour enlever à froid à 32 grammes d'alcool 50 centigrammes d'acétate de plomb, 1 gramme de charbon non lavé et vingt-quatre heures de contact;

9° Pour enlever à froid à 50 grammes de vinaigre 50 centigrammes d'acétate de plomb, 1 gramme de charbon et vingt-quatre heures de contact;

10° Les essais faits avec l'acide azotique ou chlorhydrique ont démontré que le charbon n'enlève pas à ces acides le plomb qu'ils contiennent en solution;

11° Les essais faits avec le noir lavé et épuisé de phosphate et de carbonate de chaux, ont démontré qu'il fallait : A. 1 gramme de noir lavé et vingt-quatre heures de contact pour enlever à 100 grammes d'eau 50 centigrammes d'acétate de plomb;

B. 2gr,50 de noir lavé et quarante-huit heures de contact pour enlever à 100 grammes d'eau 50 centigrammes d'azotate de plomb;

C. 1 gramme de noir lavé et vingt-quatre heures de contact pour enlever à 50 grammes d'alcool 50 centigrammes d'acétate de plomb;

D. 1 gramme de noir lavé et vingt-quatre heures de contact pour enlever à 50 grammes de vinaigre 50 centigrammes d'acétate de plomb;

E. 2 grammes de noir lavé et quarante-huit heures de contact pour décolorer 150 grammes de vin rouge, contenant 50 centigrammes d'acétate de plomb, et lui enlever ce sel;

12° Des expériences faites par la chaleur, il résulte qu'il faut :

A. 1 gramme de charbon non lavé et deux minutes d'ébullition pour enlever à 100 grammes d'eau 50 centigrammes d'acétate de plomb;

B. 2gr,50 de charbon et deux minutes d'ébullition pour enlever à 100 grammes d'eau 50 centigrammes d'azotate de plomb;

C. 1 gramme de charbon non lavé et cinq minutes d'ébullition pour enlever à 50 grammes de vinaigre 50 centigrammes d'acétate de plomb;

D. 2 grammes de charbon non lavé et cinq minutes d'ébullition

pour décolorer 150 grammes de vin rouge et lui enlever 50 centigrammes d'acétate de plomb.

Des essais faits dans les mêmes conditions, avec le charbon lavé, ont démontré que ce corps enlève comme le charbon non lavé, les sels de plomb à l'eau, au vinaigre et au vin, et qu'il ne faut que quelques minutes d'ébullition.

Si l'on examine l'eau dans laquelle on a fait réagir le charbon lavé sur l'acétate et sur le nitrate de plomb, on reconnaît que cette eau contient de l'acide acétique libre, si l'on a agi avec l'acétate, et de l'acide azotique si l'on a agi avec l'azotate.

De plus, si l'on met en contact dans une cornue, 1° de l'acétate de plomb, de l'eau et du charbon lavé, et qu'on porte à la distillation, on obtient de l'acide acétique; 2° de l'azotate de plomb, du charbon lavé et de l'eau, et qu'on agisse par distillation, on obtient de l'acide azotique. On retrouve encore dans la liqueur où la décomposition s'est opérée et qui a été soumise à la distillation, de l'acide acétique libre dans le premier cas, et dans le second de l'acide azotique libre.

Si l'on met en présence, 1° de l'eau, de l'acétate de plomb et du charbon lavé et pur, et qu'on laisse en contact, en agitant de temps en temps, on remarque qu'il y a décomposition : l'oxyde de plomb se combine au charbon et on retrouve l'acide acétique libre dans la liqueur ; 2° du nitrate de plomb, de l'eau et du charbon pur, qu'on laisse en contact, en agitant de temps en temps, on remarque encore qu'il y a décomposition : l'oxyde de plomb se combine au charbon, et l'on trouve l'acide azotique libre dans la liqueur.

Des essais d'application ont été faits, et l'on a reconnu que l'eau de fleur d'oranger du commerce, qui contient des sels de plomb, par suite de sa conservation dans des estagnons étamés avec de l'étain mêlé de plomb, peut être privée de ces sels par l'emploi du charbon; pour cela on la met en contact avec du charbon lavé, on agite à plusieurs reprises, on laisse déposer et on filtre.

M. Chevallier a aussi fait des essais, 1° avec le charbon sulfurique préparé par le traitement de la chair, par l'acide à 66 degrés; 2° avec le charbon préparé par la carbonisation du foie de veau en vase clos. Il a reconnu, 1° que le charbon sulfurique, mis en contact à froid avec de l'eau contenant de l'acétate de plomb, a une action presque nulle, et que le sel plombique reste en dissolution dans le liquide; 2° que ce charbon employé à l'aide de la chaleur enlève

une portion du plomb ; 3° que le charbon de foie, soit à froid, soit à l'aide de l'ébullition, décompose en partie les sels de plomb, mais que la séparation n'est pas complète.

De ce qui précède, il semble résulter : 1° que le charbon végétal, 2° que le charbon animal non lavé, 3° que le charbon animal lavé et séparé des carbonates et des phosphates, charbons qui, comme on le sait, forment des combinaisons avec les matières colorantes, combinaisons qui sont insolubles et qui se précipitent, sont aussi susceptibles de s'unir à des oxydes métalliques, de les séparer des solutions dans lesquelles ces oxydes se trouvent combinés aux acides, et de former des combinaisons insolubles, en mettant l'acide en liberté.

Cette propriété du charbon de s'emparer des oxydes métalliques a dû, dans divers cas de chimie judiciaire, être la cause d'erreurs; en effet, plusieurs auteurs indiquent de décolorer par le charbon les liqueurs dans lesquelles on doit rechercher les sels métalliques. *La prescription est formelle pour les liquides dans lesquels on doit déterminer la présence d'un sel de plomb et d'autres sels métalliques.*

15. — Observations sur l'action du noir animal; par M. Warington (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVII, p. 269).

M. Warington s'est occupé de recherches analogues à celles dont M. Chevallier a fait connaître les résultats; mais il opère surtout sur des matières végétales amères : le houblon, la gentiane, l'aloès, la noix vomique, la morphine, le sulfate de quinine se fixent entièrement sur le charbon employé en proportion convenable, et l'amertume peut disparaître de la dissolution de ces principes organiques. M. Warington donne pour exemple l'action du noir animal, dont 6 parties peuvent retenir complétement 1 partie de sulfate acide de quinine. L'auteur rappelle que M. Hopff avait fait plus anciennement des remarques nombreuses sur le même sujet.

16. — Sur la précipitation de diverses matières organiques et inorganiques par le charbon animal; par M. Weppen (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LV, p. 241).

Les résultats de M. Weppen sont de même nature que ceux qui précèdent; mais on ne saurait trop multiplier les faits sur ce sujet curieux, et ceux de M. Weppen paraissent établis avec soin.

Le charbon employé était obtenu en faisant bouillir le noir d'os à plusieurs reprises avec l'acide hydrochlorique; le charbon était ensuite lavé et calciné.

Voici le tableau des résultats fournis par plusieurs substances amères.

10 grains (demi-gramme environ) de ces substances furent dissous dans deux onces d'eau bouillante; la solution fut agitée avec du charbon jusqu'à ce que la saveur amère eût complétement disparu.

		Charbon.
Absinthe.....	10 grains, ont employé	30 grains (1 gramme
Coloquinte	*id.*	30 et demi environ).
Racine de gentiane.	*id.*	20
Racine de colombo.	*id.*	10
Quassia.....	*id.*	30
Racine de cascarille.	*id.*	30
Trèfle d'eau	*id.*	30

Une solution de 3 grains d'aloès dans deux onces d'eau fut rendue insipide par 40 grains de charbon.

1 gros de teinture de gaïac et de teinture de jalap fut étendu de 1 gros d'alcool; il fallut pour la première 13 grains et pour la dernière 25 grains de charbon, avant d'enlever la résine assez complétement pour que l'addition d'eau ne produisît pas de trouble sensible.

La solution d'un grain d'extrait de noix de galle dans une demi-once d'eau exige 20 grains de charbon; un demi-grain de tanin pur dans la même quantité d'eau exige 10 grains de charbon. Une infusion de 10 grains de racine de ratanhia et d'écorce de quinquina, dans 2 onces d'eau, doit être agitée avec 20 grains de charbon pour ne plus réagir sur les sels de fer.

Matières inorganiques. — Tous les sels métalliques sont séparés de leur dissolvant par le charbon; mais tel sel en demande plus qu'un autre. Cette fixation n'a d'ailleurs aucun rapport avec les formules de constitution.

L'expérience a été faite avec les sels dont le tableau suit (1 grain de chaque sel était dissous dans une demi-once d'eau; la même quantité de charbon, 20 grains, a été employée par chacun d'eux).

Sulfate de cuivre.
— de zinc.
— de protoxyde de fer.
— de chrome.
Nitrate de peroxyde de mercure.
Acétate de plomb.
Tartre stibié.
Protochlorure d'étain.
Sublimé corrosif.
Acétate de peroxyde de fer.
Nitrate de nickel.
— de protoxyde de cobalt.
— d'argent.
— de protoxyde de mercure.

Lorsque les sels de zinc, de cuivre et d'argent ont été additionnés d'ammoniaque, il suffit d'une quantité de charbon beaucoup moindre pour les fixer. Plusieurs sels à acides métalliques cèdent leur acide au charbon ; de ce nombre sont les antimoniates et les tungstates alcalins ; il n'y avait néanmoins pas d'action sensible avec l'arséniate et l'arsénite de soude. L'acide arsénieux dissous dans l'eau ne peut pas non plus être complétement enlevé par le charbon. Le bichromate de potasse et l'acide chromique sont réduits complétement à froid par le charbon; mais la réduction est lente. Il se forme du carbonate alcalin.

Avec l'iodure double de mercure et d'ammonium, l'iodure mercurique reste sur le charbon; les sulfures d'antimoine et d'arsenic dissous dans le sulfure d'ammonium y sont également retenus.

Une dissolution d'iode dans l'eau ou dans l'iodure de potassium est entièrement décolorée.

On ne parvient point à enlever le soufre à sa dissolution dans l'alcool ou dans l'essence de térébenthine.

Quelques sels ne semblent pas affectés par le charbon; de ce nombre sont : le tartre, le cyanure de potassium, le sulfate de chaux, l'alun et l'eau de chaux.

M. Weppen fait remarquer que si la fixation des sels était due à la présence du phosphate de chaux inséparable du charbon, on devrait, dans certains cas, retrouver un sel de chaux à la place du sel primitivement dissous; lorsque, par exemple, des chlorures et des

nitrates se trouvent fixés par le charbon. Mais l'auteur s'est assuré qu'il ne se forme pas de quantités sensibles de sel de chaux soluble.

17. — Procédé d'amélioration de la poudre de guerre et de chasse ; par M. Siret (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1453).

La modification, proposée par l'auteur, consiste à ajouter à la poudre fabriquée par les moyens ordinaires une certaine quantité de sandaraque pulvérisée. La proportion qui lui a le mieux réussi est celle de 32 grammes de résine pour 15 demi-kilogrammes de poudre. Quand le mélange est fait convenablement, la poudre, suivant M. Siret, s'enflamme plus rapidement, et sa déflagration est plus complète, de sorte qu'elle donne moins de fumée et encrasse moins l'arme ; elle a d'ailleurs, sur la poudre ordinaire, l'avantage de pouvoir supporter, sans altération sensible, un long séjour dans une atmosphère humide.

18.—Action de l'acide sulfurique sur le charbon ; par M. F. Marchand (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 228).

M. Marchand a constaté que les gaz qui se forment dans l'action de l'acide sulfurique sur le charbon, consistent en acide sulfureux, acide carbonique, oxyde de carbone et hydrogène carboné. La proportion des gaz varie avec la température.

L'analyse de ces gaz se faisait en absorbant successivement l'acide sulfureux par le peroxyde de manganèse, l'acide carbonique par la potasse, et l'oxyde de carbone par le potassium en fusion.

Cent volumes du mélange gazeux ont donné :

	CO^2	$CO + CH$		CO^2	$CO + CH$
1°.....	10,1	11,6	7°.....	16,1	6,8
2°.....	11,4	10,4	8°.....	16,3	4,8
3°.....	9,2	7,8	9°.....	16,5	4,4
4°.....	11,8	6,8	10°.....	17,0	3,8
5°.....	11,3	6,9	11°.....	17,1	3,0
6°.....	15,8	6,8	12°.....	18,1	2,9

L'action de l'acide sulfurique sur le graphite, ne commence qu'à

l'ébullition de l'acide : l'acide sulfureux domine d'abord ; mais vers la fin de la réaction, la quantité d'acide carbonique augmente et forme le tiers environ du mélange ; l'oxyde de carbone manque dans cette réaction et les gaz se forment toujours en petite quantité.

Le graphite qui a subi le traitement précédent retient de 1,8 à 3 0/0 de soufre, qu'on ne peut lui enlever qu'en le faisant fondre avec un mélange de nitrate de potasse et de carbonate de soude ; mais il a été impossible d'obtenir une fixation d'acide sulfurique qui ressemblât à une combinaison régulière.

19. — Nouveau procédé pour préparer économiquement l'oxyde de carbone ; par M. Filhol (*Journ. de pharm. et de chim.*, t. VIII, p. 99).

En chauffant dans un matras 20 grammes de sucre de canne mélangé à 80 grammes d'acide sulfurique, on obtient, suivant M. Filhol, un dégagement de gaz qui consiste en oxyde de carbone contenant environ un cinquième d'acide carbonique. Il faut maintenir le mélange à une très-douce chaleur : la masse se tuméfie, noircit et devient presque solide.

20. — Note sur une nouvelle propriété de l'oxyde de carbone ; par M. A. Levol (*Revue scientifique*, t. XX, p. 303).

De l'oxyde de carbone, lavé dans une solution de potasse caustique, a été dirigé dans une solution aqueuse de chlorure d'or neutre. L'or n'a pas tardé à être réduit très-manifestement en opérant à froid et à une lumière diffuse peu intense. M. Levol fait remarquer, au sujet de ce fait intéressant, que l'oxyde de carbone est le seul gaz inodore qui réduise aussi instantanément le chlorure d'or.

Il devient très-curieux de rechercher si l'oxyde de carbone ne pourrait pas sortir tout à fait de l'inertie qui l'avait caractérisé jusqu'ici, lorsqu'on le fait réagir à la température ordinaire. Il y a nombre de solutions dans lesquelles l'oxydation serait sans doute aussi active qu'avec le chlorure d'or, et le peu d'affinité générale d'un composé tel que CO, offrait jusqu'ici une sorte d'exception. M. Levol paraît avoir découvert la direction dans laquelle il conviendrait de solliciter l'activité chimique de l'oxyde de carbone.

21. — Action de l'acide carbonique sur l'eau de chaux; par M. Davy (*Institut*, 1845, n° 602, p. 252).

M. Davy, en se livrant à l'examen du précipité que l'on obtient par l'action de l'acide carbonique sur l'eau de chaux, a fait quelques observations dignes de remarque. Lorsque l'eau de chaux est précipitée rapidement par l'acide, le précipité examiné au microscope présente des particules infiniment petites, trop petites pour être distinguées par leur forme, car elles n'atteignent pas $\frac{1}{300000}$ de pouce de diamètre. Lorsque le précipité est plus lent ou plus tranquille, par exemple lorsqu'on recouvre d'un verre le bocal qui contient l'eau de chaux, de manière à ne laisser qu'un faible passage au contact de l'air, la croûte qui se forme à la surface après deux ou trois heures se trouve composée de globules granulaires, ou de petites masses qui approchent de cette forme et qui ont environ $\frac{1}{1000}$ de pouce de diamètre, présentant un arrangement quelque peu symétrique. Au bout de vingt-quatre heures, si l'on examine de nouveau la pellicule, on voit qu'elle diffère en quelques points de la précédente; les globules s'y trouvent mélangés avec des cristaux cubiques distincts dont la grosseur varie de $\frac{1}{12000}$ de pouce à $\frac{1}{4000}$ et $\frac{1}{1000}$. Mais le fait le plus intéressant est que lorsque l'on mélange à la dissolution de chaux des substances étrangères, les cristaux de la pellicule varient suivant la nature de ces substances.

22. — État utriculaire du soufre et des substances minérales; par M. Brame (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 951).

« A la température de la fusion, comme aussi pendant le refroidissement de la masse cristalline, le soufre émet de la vapeur. Condensée sur un corps froid, une lame de verre par exemple, cette vapeur y dépose une couche blanche à peine visible à l'œil nu, si le corps froid n'est resté que quelques secondes en contact avec la vapeur, et, dans tous les cas, très-ténue. Examinée immédiatement, à l'aide du microscope, cette couche blanche paraît formée d'un grand nombre de très-petits globules, transparents et incolores (à moins qu'ils ne soient excessivement petits), et qui n'ont pas, le plus souvent, un millième de millimètre de diamètre. Depuis la température de la fusion jusqu'à celle de l'ébullition la plus vive, ou dans la flamme du soufre bouillant, on obtient toujours de

très-petits globules séparés, mais à la condition de laisser le moins de temps possible la lame de verre en contact avec la vapeur. Toutefois le diamètre de ces petits globules semble augmenter progressivement avec la température, et il peut atteindre quelques centièmes de millimètres lorsque l'ébullition est très-active.

« Au-dessous de 110 degrés et jusque vers 130 degrés, en laissant la lame en contact avec la vapeur pendant un temps beaucoup plus long, on obtient toujours de très-petits globules ; seulement, parfois, ils se mélangent de globules et de cristaux octaédriques deux ou trois fois plus gros. Le dépôt paraît encore blanc à la vue ordinaire.

« De 130 à 150 degrés, et jusque vers 180 degrés, en prolongeant le contact, il se forme, au milieu de petits globules très-voisins, mais ne se touchant pas, des espaces vides circulaires ou arrondis de 4 à 5 centièmes de millimètre et plus de diamètre, dans lesquels on observe, ou bien des globules agrégés, ou bien des cristaux.

« Ces cristaux, souvent isolés ou en petit nombre dans les espaces vides, sont ordinairement de petits octaèdres allongés, dont le plus grand axe a, au plus, un centièmte de millimètre, quelquefois ce sont de petites aiguilles. On voit encore des lignes droites de cristaux octaédriques, souvent parallèles, qui séparent des lignes de globules, ayant, au plus, un centième de millimètre. On voit aussi fréquemment des arborisations étendues, formées par des globules réunis par de très-petites lames cristallines. Le dépôt est, en général, blanc, mais il est chatoyant en divers points.

« Vers 200 degrés, il ne se forme plus immédiatement de cristaux que dans le cas où la lame de verre est chaude. Les globules, formés à cette température sur une lame froide, sont incolores, transparents et très-mous; ils peuvent atteindre plus d'un centième de millimètre. Refroidis et mis en contact pendant quelques instants avec de la vapeur, ils se couvrent de points transparents incolores ou jaunes. Ce sont des utricules.

« A partir de 200 degrés, jusqu'à la température de l'ébullition, le dépôt est constamment formé d'utricules de plus en plus développées, mais toujours séparées, si la durée de condensation n'est pas trop prolongée.

« Ces utricules sont composées d'un tégument ou enveloppe extrêmement mince, transparente, paraissant toujours incolore, pouvant être reployée sur elle-même, et d'une matière interne, plus ou moins molle, demi-transparente, incolore ou colorée, cristallisable.

L'enveloppe paraît renfermer encore du soufre à l'état de gaz ou de vapeur, condensable en octaèdres.

« Les utricules ont une forme globulaire ou contournée; elles se développent de plus en plus, soit que l'on prolonge la durée de la condensation, soit que l'on élève la température; elles sont parfaitement molles, toujours transparentes et incolores lorsqu'elles ne dépassent pas quelques centièmes de millimètre, jaunes lorsque leur étendue s'accroît, et souvent couvertes de points transparents, incolores ou jaunes, parfois très-grands. En s'accroissant encore (elles peuvent atteindre la longueur de plusieurs millimètres) surtout lorsque, en même temps, la température de la lame condensante s'élève, les utricules de soufre prennent l'apparence, ou plutôt la forme de gouttelettes liquides déposées sur une lame de verre par la vapeur d'eau; enfin, elles se confondent. Tant qu'elles ne se joignent pas, on observe des utricules globulaires moyennes, ayant plusieurs centièmes de millimètre, et de très-petits globules placés toujours à la distance de plusieurs centièmes de millimètres des utricules contournées, et suivant leurs contours; ces globules forment des lignes plus ou moins interrompues et décrivent diverses figures. Avant de s'agréger complétement, les utricules irrégulières, en s'unissant, forment une sorte de lacis, qui finit par disparaître lui-même en se transformant en une couche continue, uniforme, jaune, molle, quelquefois percée de trous arrondis.

« A la température de l'ébullition, surtout lorsqu'elle est vive et que la vapeur est rouge, les utricules jaunes se soudent quelquefois en petit nombre, et forment de petites masses molles pouvant atteindre un millimètre ou plus, et dans lesquelles on reconnaît plusieurs utricules demi-confondues; ces masses-là peuvent présenter des cavités profondes et arrondies, et sont cependant constituées principalement par une matière très-molle, presque liquide.

« A cette température, il suffit de quelques minutes pour obtenir sur le corps froid une couche mince, jaune et molle, qui rougit et s'épaissit par un nouveau contact avec la vapeur.

« Si, maintenant, l'on abandonne les dépôts à eux-mêmes, voici ce que l'on observe :

« Lorsque la vapeur de soufre bouillant a formé sur un corps solide, une plaque de porcelaine, par exemple, une couche molle, continue, jaune, et que cette couche s'est épaissie, en prenant une couleur rouge brune par un nouveau contact de la vapeur, cette

dernière couleur ne tarde pas à disparaître par le refroidissement, et, en même temps que la couche molle jaunit, il y a émission de vapeur qui s'arrête au moment même où la couleur rouge disparaît complétement. La vapeur dégagée de la couche molle, étant condensée sur une lame de verre, y dépose des utricules jaunes ou incolores, globulaires ou contournées et les petits globules. Quant à la couche jaune, elle peut se conserver molle plus ou moins de temps, un jour et plus, surtout si après l'avoir trempée, on la met à l'abri des agents de transformation, dont M. Brame parlera dans une autre circonstance, et qui sont les mêmes que ceux du soufre mou trempé, ordinaire. Mais cette couche jaune finit toujours par éprouver un mouvement moléculaire, d'où résulte la solidification; c'est encore comme le soufre mou.

« Il y a donc, entre l'état utriculaire et l'état mou du soufre, d'étroites relations; et, de plus, il est possible de saisir, parmi les faits précédents, la cause de la coloration rouge brune du soufre épais; mais ce qu'il importe surtout d'exposer ici, c'est que les utricules et les globules, déposés par l'émission de la vapeur condensée, se métamorphosent avec le temps de la même manière que les utricules et les globules obtenus par condensation directe.

« Or, voici quelles sont les métamorphoses qu'éprouvent ceux-ci : parmi les utricules séparées, celles qui sont globulaires se conservent bien, en général, lorsque leur diamètre ne dépasse pas un dixième, ou peut-être un cinquième de millimètre. Au contraire, les utricules contournées, soulevées ou aplaties, ne se conservent que peu de temps à l'état de mollesse, et leur métamorphose peut être observée à l'aide du microscope; elle a lieu par la formation de très-petits cristaux plus ou moins bien définis, mais parmi lesquels on reconnaît toujours quelques octaèdres. Les utricules globulaires éprouvent aussi souvent cette métamorphose, mais plus lentement, ce qui ne les empêche pas d'en éprouver une autre primitive ou secondaire, également cristalline, mais différente dans ses résultats; tandis que, dans le premier cas, la cristallisation est intérieure, et donne naissance à de petits cristaux octaédriques; elle est extérieure ici et donne naissance rarement à des octaèdres allongés beaucoup plus grands, et toujours, au contraire, à des lames cristallines incolores très-minces, atteignant plusieurs fois la longueur de l'utricule, dont les formes sont mal déterminées et restant adhérentes à l'utricule qui les a produites; ces cristaux sont très-brillants.

« La cristallisation des utricules globulaires est, en général, très-lente lorsqu'elles sont abandonnées à elles-mêmes. On peut l'activer par divers moyens, notamment par la chaleur et le contact des dissolvants ou des agents chimiques. Du reste, ces derniers ont manifesté des actions spéciales qui feront le sujet d'une étude à part. Les actions mécaniques proprement dites paraissent efficaces; toutefois, par le contact d'un corps solide, on provoque rarement la cristallisation instantanée, mais on reconnaît presque toujours ainsi la texture de l'utricule.

« En effet, on déchire la petite poche d'une utricule globulaire récente en la touchant délicatement avec une aiguille, un fil de platine ou un fil de verre, et l'on voit alors les lambeaux plus ou moins découpés de l'enveloppe membraniforme très-mince, plus ou moins molle, et une matière plus molle encore adhérente à l'enveloppe, et qui en est difficilement séparée. La matière molle, ainsi mise à nu, se colore, lorsqu'elle est dépourvue de couleur, en jaune, et dans tous les cas passe au rougeâtre; elle peut se couvrir de points cristallins très-petits, inégaux, en général très-ombrés; M. Brame a cru y reconnaître de très-petits octaèdres. En touchant, comme précédemment, une utricule globulaire ancienne, après un mois par exemple, il a vu l'enveloppe se reployer pour ainsi dire sur elle-même, et la métamorphose put s'accomplir immédiatement par la formation de petits cristaux qui semblaient ramifiés et l'apparition simultanée de petits tubes capillaires extrêmement fins qui semblaient y aboutir. L'enveloppe des utricules peut encore être distinguée de la matière interne en faisant agir, pendant peu de temps, sur l'utricule intacte des dissolvants qui attaquent d'abord les extrémités ou un côté seulement du tégument. Dans ce cas, la matière interne, mise à nu, cristallise sur-le-champ, et les cristaux excessivement petits, mais parmi lesquels on reconnaît toujours la forme rhombe ou octaédrique, semblent projetés à une certaine distance de la portion respectée de l'enveloppe.

« Quant aux petits globules qui n'atteignent pas un centième de millimètre de diamètre, ils éprouvent des changements non moins singuliers lorsqu'on les abandonne à eux-mêmes. Les uns se vident, les autres se soudent bout à bout par de petites lames cristallines; d'autres semblent disparaître complétement, et à leur place on trouve de petits octaèdres, souvent disposés avec une sorte de régularité. Enfin, dans certains cas, on a vu les globules se convertir complé-

tement en octaèdres. La cristallisation spontanée des petits globules est rapide ; elle a lieu souvent en moins de 24 heures. Ces globules paraissent émettre, après le refroidissement, de la vapeur condensable et cristallisant en octaèdres. Ces globules seraient donc des utricules et peut-être des bulles. »

Enfin, les expériences de M. Brame l'ont conduit à reconnaître trois modifications de la vapeur du soufre, se distinguant par des caractères spéciaux.

« 1° L'une, blanche, paraît se maintenir jusque vers 200 degrés, du moins en partie ; elle est caractérisée, non-seulement par sa couleur, mais par la nature et la forme de ses dépôts, lorsque la condensation est prolongée (globules ou petites utricules cristallisant en peu de temps, octaèdres, aiguilles, espaces vides).

« 2° Une autre, jaune, qui se fonce de plus en plus jusqu'à l'ébullition, où elle est d'un jaune orangé, et qui forme les utricules globulaires, molles, incolores ou jaunes, suivant la durée de la condensation, qui paraissent se conserver le mieux. Cette vapeur est dégagée en abondance par le soufre épais au moment de la coulée.

« 3° La troisième, rouge, qui paraît se former par la caléfaction de la vapeur jaune, et qui, indépendamment de sa couleur, se caractérise par la propriété de colorer immédiatement en rouge le soufre mou jaune, de s'en séparer par le refroidissement, partie à l'état de vapeur condensable, partie en se combinant avec l'oxygène de l'air, et formant de l'acide sulfureux ; caractérisée encore par sa pesanteur, qui permet de la verser d'un vase dans un autre.

« En résumé, le soufre peut prendre l'état utriculaire par la condensation de sa vapeur. Les utricules de soufre sont douées de propriétés particulières ; elles cristallisent spontanément, après un temps plus ou moins long, ou bien se conservent intactes, si ce n'est indéfiniment, du moins fort longtemps. Les agents physiques et chimiques peuvent hâter la métamorphose cristalline, dont les résultats sont variables.

« Ces utricules sont formées d'une substance molle, membraniforme, enveloppante, servant de tégument, et d'une substance beaucoup plus molle, enveloppée ; elles paraissent renfermer encore un gaz ou vapeur apparente ou dissimulée.

« Les globules de la fleur de soufre sont des utricules solidifiées. La vapeur de soufre possède des propriétés différentes, suivant sa température, et paraît former trois modifications distinctes. La cou-

che molle, jaune, continue, que forment les utricules de soufre, en se réunissant, prend la plupart des caractères du soufre épais, rouge brun, en absorbant de la vapeur de soufre rouge, et redevient molle et jaune par le dégagement de celle-ci. Mais on peut lui conserver la couleur rouge brune par un refroidissement brusque. Le soufre mou jaune ressemble à la couche molle jaune. Le soufre mou rouge brun ressemble à la couche molle jaune qui a absorbé de la vapeur rouge. »

M. Brame a soumis à des études analogues à celles dont la vapeur de soufre a été l'objet, les vapeurs de plusieurs autres corps. De ceux qui lui ont fourni des résnltats notables, il cite parmi les corps simples, le sélénium, le phosphore et l'iode; parmi les composés minéraux, l'iodure de mercure et l'acide arsénieux. Il a étudié aussi quelques vapeurs de substances organiques, entre autres, celle du camphre qui a donné, suivant la température, des dépôts différents et des utricules cristallisables.

23. — Note sur le soufre; par M. Daguin (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XX, p. 1665).

Plusieurs expériences sur les transformations du soufre mou en soufre cassant, ont conduit M. Daguin aux conclusions suivantes :

1° La transformation du soufre mou en soufre cassant peut être accélérée par la chaleur (résultat signalé par M. Regnault).

2° Peut l'être par la lumière solaire;

3° Par les actions mécaniques, sous l'influence d'une température voisine de 100 degrés;

4° En maintenant le soufre mou à une température constante, on retarde beaucoup sa transformation;

5° Quand le soufre passe de l'état mou à l'état ordinaire, la transformation commence par les parties intérieures;

6° La transformation est plus retardée, à mesure que la température à laquelle on coule le soufre est plus élevée.

24. — Sur les différents états du soufre, par M. Selmi (*Comptes rendus des séances du Congrès scientifique de Milan,* 1845, p. 160).

M. Selmi lit la première partie d'un travail qu'il a entrepris sur les divers états du soufre.

Ce chimiste, après avoir constaté que l'eau régale sépare, du sul-

fure de cuivre, du soufre mou élastique et de couleur citrine, a étudié l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'eau régale, l'acide azotique, le gaz hypo-azotique, le bioxyde d'azote, l'iode, le sulfate de peroxyde de fer, et l'acide sulfureux.

Sa méthode consiste, si les corps sont liquides, à les faire traverser par un courant d'hydrogène sulfuré; s'ils sont gazeux, il dirige les deux gaz dans l'eau distillée. Le soufre qui se sépare dans ces diverses réactions est presque toujours imprégné des corps au milieu desquels il s'est séparé et qui ont effectué son élimination. Il est jaune citrin, mou, élastique, les lavages à l'eau altèrent à peine son élasticité qui ne diminue sensiblement qu'au bout de quelques jours. Les alcalis caustiques le rendent dur et friable, son point de fusion est à 112 degrés. L'alcool le dissout à peine. M. Selmi, en faisant arriver l'hydrogène sulfuré et le gaz hypo-azotique dans une liqueur alcaline, a constaté que le soufre qui se séparait au contact de la liqueur alcaline était blanc pulvérulent; celui dont la séparation s'effectuait sur les parties du vase non mouillé par ce liquide alcalin, était jaune citrin, mou et élastique. Le soufre blanc pulvérulent avait une réaction alcaline, tandis que le soufre jaune et mou était acide.

L'état du soufre paraît ainsi en rapport avec la matière acide ou alcaline du milieu.

25. — Sur le soufre précipité des pharmacies; par M. Otto (*Chemical Gazette*, 1845, n° 57, p. 106).

M. Otto assure que le soufre précipité doit son aspect pâle et grisâtre à la présence du cuivre dans le sulfure de potassium. On évite cet inconvénient en employant le sulfure de calcium qui donne toujours un soufre précipité pur et d'une teinte homogène. On pourrait obtenir le même produit à l'état de pureté en employant le sulfure de potassium préparé avec un soin particulier.

26. — Méthode simple de constater les moindres traces d'acide sulfureux; par M. Heintz (*Annalen der physik und chemie*, t. LXVI, p. 160).

Pelletier l'ancien (*Annales de chimie*, t. XII, p. 231) avait déjà indiqué un moyen de reconnaître l'acide sulfureux. Dans ces derniers temps, M. Girardin l'a rappelé à l'attention des chimistes. MM. Gélis et Fordos (*Journal de pharmacie*, t. III, p. 109) ont

imaginé un moyen différent. M. Heintz le trouve peu commode et propose un procédé plus simple, qui est au fond le même que celui de Pelletier. Il consiste à traiter le liquide, à analyser par une solution de chlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique, et à chauffer jusqu'à l'ébullition. La liqueur se colore légèrement en jaune et exhale l'odeur de l'hydrogène sulfuré (si l'acide sulfureux n'y existe pas en assez grande quantité il ne se forme pas de précipité de sulfure d'étain). En ajoutant ensuite quelques gouttes d'une solution cuivrique (sulfate de cuivre), on voit aussitôt un précipité de sulfure de cuivre se former. On pourrait aussi employer une solution de chlorure de bismuth dans l'acide chlorhydrique. L'acétate de plomb ne peut pas servir, parce qu'il donnerait un précipité blanc de chlorure de plomb.

La réaction primitive peut être représentée par l'équation :

$$2SO^2 + 6SnCl = SnS^2 + 2SnO^2 + 3SnCl^2.$$

27. — Moyen de purifier l'acide sulfurique arsenifère pendant la fabrication; par M. Alph. Dupasquier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 794).

L'auteur a reconnu que l'arsenic contenu dans les acides sulfuriques du commerce est à l'état *d'acide arsénique.* Sa proportion varie, mais on peut l'estimer en moyenne à 1 millième ou 1 millième et demi; l'emploi de l'acide chlorhydrique est, comme celui du gaz sulfhydrique, insuffisant pour purifier les acides sulfuriques arsenifères. Mais l'emploi des sulfures alcalins offre un moyen d'arriver à une purification aussi complète que facile de ces acides.

M. Dupasquier ajoute que le sulfure de baryum, sous le rapport de l'économie comme sous celui de la pureté de l'acide sulfurique, est de beaucoup préférable aux autres sulfures alcalins, et qu'il offre un moyen vraiment industriel (c'est-à-dire très-peu coûteux et très-facile à mettre en pratique), d'obtenir la purification parfaite des acides sulfuriques arsenifères pendant leur préparation dans les fabriques.

28. — Mémoire sur deux nouveaux oxacides du soufre; par M. S. M. Plessy (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 473).

M. Plessy a découvert deux nouveaux oxacides du soufre en étu-

diant l'action de l'acide sulfureux sur les chlorures de soufre au contact de l'eau.

On sait que l'eau décompose ces chlorures; son hydrogène se porte sur le chlore qui se convertit en acide hydrochlorique, tandis que l'oxygène, insuffisant pour oxyder tout le soufre, en laisse déposer une partie à l'état de liberté.

Lorsqu'on fait intervenir l'acide sulfureux dans cette réaction, le soufre ne se sépare plus. Cela se voit surtout pour le perchlorure de soufre. Ce chlorure disparaît pour ainsi dire presque instantanément et en totalité par l'agitation dans l'eau chargée d'acide sulfureux; cette réaction donne lieu à la formation d'un nouveau composé de soufre et d'oxygène.

On prend 1500 grammes d'eau distillée, et on y fait passer de l'acide sulfureux jusqu'à refus; alors dans cette liqueur acide on ajoute 30 grammes environ de perchlorure de soufre; et lorsque par l'agitation le perchlorure s'est dissous, on fait passer de nouveau de l'acide sulfureux, puis on verse encore du chlorure. Après avoir répété cette opération trois ou quatre fois on s'arrête, et la liqueur acide est soumise à l'évaporation à feu nu; on la réduit de moitié environ, et lorsqu'elle est suffisamment refroidie on la sature avec du carbonate de plomb pulvérisé et tamisé. Lorsque la saturation est achevée on filtre sur un linge; comme le précipité de chlorure de plomb retient une grande quantité de liquide, il faut le presser fortement. Le liquide filtré renferme un sel de plomb que l'on précipite par la quantité d'acide sulfurique étendu strictement nécessaire pour précipiter la base. On voit qu'une suffisante quantité d'acide a été versée lorsque le sulfate de plomb se sépare d'une liqueur claire. L'acide éliminé est soumis enfin à une évaporation à feu nu avec quelques précautions, et il est rapproché jusqu'à ce qu'il marque 12 à 15 degrés à l'aréomètre de Baumé; il occupe alors dans les proportions ci-dessus indiquées un volume de deux décilitres environ. Quand il est refroidi, on le sature avec du carbonate de baryte, on filtre et l'on précipite la liqueur par l'alcool absolu et l'éther.

Le précipité cristallin que l'on obtient après avoir été exprimé entre des doubles de papier joseph, est dissous dans l'eau. La dissolution, précipitée par l'alcool absolu, donne un sel cristallisé qui laisse par la calcination 52,4 pour 100 de résidu environ. Si le résidu était plus élevé, il faudrait redissoudre le sel et le faire cristalliser

de nouveau jusqu'à ce qu'il laisse invariablement 52,3 pour 100 de sulfate de baryte comme résidu ; ce n'est qu'alors qu'on peut le considérer comme représentant la nouvelle combinaison à l'état de pureté.

Le sel précipité en premier lieu par l'alcool et l'éther peut laisser jusqu'à 60 pour 100 de résidu, mais ce résidu renferme du chlorure de baryum que le traitement par l'eau, et ensuite par l'alcool, a pour but d'enlever. On peut d'ailleurs reconnaître la présence d'un chlorure dans le sel lui-même au moyen de l'acétate de plomb, le chlorure de plomb étant peu soluble.

On ne peut employer un sel d'argent comme réactif, parce que celui-ci formerait un précipité jaune dans lequel on ne saurait retrouver le chlorure d'argent.

L'ébullition prolongée que l'on fait subir à l'acide a pour but de séparer les acides de MM. Langlois, Fordos et Gélis, qui sont peu stables. Le changement de réaction que présente la liqueur après l'ébullition est un indice certain de leur destruction. Avant l'ébullition cette liqueur précipite le sublimé corrosif en blanc et le protonitrate de mercure en jaune noirâtre ; après avoir bouilli elle ne précipite plus le premier de ces deux réactifs, et forme dans le second un beau précipité jaune persistant, qu'un excès d'acide nitrique ne peut faire passer au noir,

Nous avons vu que l'eau n'enlève plus rien au sel de baryte qui laisse 52,3 pour 100 de résidu. La netteté des réactions de ce sel, sa cristallisation, tout le fait considérer comme un sel pur.

Pour déterminer sa constitution, on le décompose par le chlore qui fait passer le soufre à l'état d'acide sulfurique. Le chlore qui a été nécessaire à cette transformation fournit l'oxygène du sel.

Un gramme de sel traité par le chlore donne $2^{gr},613$ de sulfate de baryte, c'est-à-dire un poids cinq fois plus fort que celui fourni par la calcination ; ce qui démontre que pour 1 équivalent de base que laisse le sel par la calcination, il renferme 5 équivalents de soufre. On a aussi obtenu pour 1 gramme de sel $5^{gr},802$ de chlorure d'argent, ce qui correspond, pour 5 équivalents de soufre trouvés par l'expérience, à 9 équivalents d'oxygène ; le sel analysé en contient donc 6. On déduit des nombres précédents, pour la composition en centièmes de nouveau sel,

Soufre	37,87
Base	34,12
Eau et oxygène	30,01
	102,00

Ces nombres s'appliquent à la formule suivante :

$$S^5O^6BaO, 2HO.$$

En conséquence, le nouvel acide qui résulte de la décomposition du *perchlorure de soufre*, sera représenté par la formule

$$S^5O^6 + Aq.$$

L'acide séparé du sel de baryte par l'acide sulfurique, peut bouillir, mais en subissant une légère décomposition. Il ne paraît pas se décomposer à la température ordinaire; il n'est point altéré par l'acide sulfurique concentré à froid. L'acide azotique, au contraire, en précipite du soufre. Il ne précipite point les dissolutions de zinc, de cuivre, de fer. Il forme dans le protonitrate de mercure un beau précipité jaune persistant, et dans la dissolution du sublimé corrosif il ne produit point de précipité ; mais après quelques instants, et peu à peu, il se fait un dépôt de soufre. Avec le nitrate d'argent on obtient un beau précipité jaune, qui passe ensuite, et assez rapidement, au brun chocolat. Ces réactions ne permettent pas de confondre l'acide qui les donne avec aucun des composés oxygénés du soufre connus jusqu'à ce jour. Nous avons vu qu'elles se trouvent singulièrement changées par l'addition d'un hyposulfate sulfuré ou bisulfuré. Le sel de M. Langlois, surtout pour une très-petite quantité, fait sensiblement virer au noir le précipité jaune que l'on obtient avec le protonitrate de mercure. Quant au sel de MM. Fordos et Gélis, il n'est accusé que par le sublimé corrosif qu'il précipite en blanc.

Le protonitrate de mercure est un réactif sensible de l'acide de M. Langlois.

C'est pour détruire l'acide de M. Langlois, comme nous l'avons déjà dit, que l'on soumet à l'ébullition la liqueur acide telle quelle, obtenue après avoir décomposé le chlorure de soufre par l'acide sulfureux; c'est en effet dans cette circonstance qu'il est le moins

stable; dans d'autres conditions, au contraire, il tend à se former surtout en présence d'une base.

Nous aurions maintenant à faire connaître les produits de la décomposition de l'acide $S^5 O^6$ en présence d'une base. Mais parmi ces produits vient se placer la combinaison oxygénée qu'on obtient avec le protochlorure, l'eau et l'acide sulfureux. C'est donc en étudiant cette combinaison, que M. Plessy achève l'histoire de l'acide $S^5 O^6$.

De l'action de l'acide sulfureux sur le protochlorure de soufre au contact de l'eau.

Dans 1500 grammes d'eau on fait passer de l'acide sulfureux jusqu'à refus, et comme le protochlorure ne se dissout que lentement, on l'ajoute en une seule fois en quantité de 150 grammes environ, et l'on continue à faire passer de l'acide sulfureux, de façon toutefois à déterminer le mélange des deux liquides par le courant de gaz. Lorsque le chlorure de soufre a perdu sa fluidité, lorsqu'il est devenu pâteux, on cesse de faire passer de l'acide sulfureux, on considère la réaction comme achevée; le liquide acide séparé du chlorure par décantation est soumis à l'ébullition pendant quelques minutes, puis saturé par du carbonate de plomb comme précédemment. Le sel de baryte, que précipitent l'alcool absolu et l'éther, laisse 61 pour 100 de résidu.

Nous remarquerons ici que le sel obtenu dans les mêmes circonstances, mais en opérant avec le perchlorure, donne la même quantité de sulfate de baryte par la calcination; et comme les deux sels se comportent de la même façon avec les réactifs, au premier abord il semble que le produit obtenu avec le protochlorure de soufre et celui qui résulte de la décomposition du perchlorure soient identiques; mais si l'on dissout dans l'eau le sel de baryte préparé avec le protochlorure de soufre, et si on le précipite par l'alcool de sa dissolution; si enfin on lui fait subir le même traitement qui a permis d'obtenir le sel de l'acide $S^5 O^6$ à l'état de pureté, il conserve toujours la même composition; il laisse toujours 61 pour 100 de résidu; il ne change pas de nature.

Ainsi, en premier lieu, un sel de baryte qui laissait 60 pour 100 de résidu, après avoir été dissous dans l'eau et précipité par l'alcool un certain nombre de fois, arrive à ne plus laisser que 52,3 pour 100 de sulfate de baryte. En second lieu, en opérant avec le

protochlorure de soufre, on obtient un sel de baryte donnant 61 pour 100 de sulfate de baryte par la calcination, et sur lequel l'eau et l'alcool ne peuvent rien.

On peut remarquer ici que le sel de baryte préparé avec le protochlorure et que l'éther a précipité, ne contient pas de chlorure de baryum, tandis que le sel correspondant, c'est-à-dire précipité dans les mêmes circonstances et préparé avec le perchlorure, en renferme. Cette différence peut être en partie attribuée à la quantité de chlorure de plomb qui a pu se dissoudre.

Lorsqu'on opère avec le perchlorure, il se produit relativement beaucoup plus d'acide chlorhydrique, et par suite davantage de chlorure de plomb; si bien qu'il faut ajouter beaucoup plus d'eau pour achever la saturation avec le carbonate de plomb, et ne pas perdre une trop grande quantité du nouveau produit. Si la quantité de chlorure de plomb dissoute est plus forte, plus tard, après la concentration et la saturation par le carbonate de baryte, la proportion de chlorure de baryum aura augmenté, et ce sel se précipitera par l'éther et l'alcool absolu.

Le sel de baryte formé dans les conditions qui viennent d'être indiquées, a été analysé par la même méthode que M. Plessy avait déjà appliquée au premier sel.

Les résultats analytiques conduisent à la formule :

$$S^4O^5, BaO, HO.$$

C'est la composition de l'hyposulfate bisulfuré de baryte, moins un équivalent d'eau. Mais ce sel est distinct par les réactions de celui que MM. Fordos et Gélis ont découvert. Ainsi, le sel barytique de M. Plessy précipite le nitrate de mercure en jaune, forme dans le nitrate d'argent un précipité jaune qui passe bientôt au brun chocolat; enfin il ne forme pas de précipité dans le sublimé corrosif; ce dernier réactif donne seulement au bout de quelque temps un dépôt de soufre.

Les sels formés par l'acide de M. Plessy sont aussi décomposés par la chaleur lorsque leur dissolution est très-concentrée, et cette décomposition est différente de celle qui caractérise l'acide de MM. Fordos et Gélis. Ainsi, en les maintenant à une température de + 40 à + 50 degrés, les sels du nouvel acide abandonnent du

soufre sans dégagement d'acide sulfureux, et au bout de quelque temps les réactifs démontrent dans la liqueur de décomposition la présence des acides découverts par MM. Langlois, Fordos et Gélis.

Les composés oxygénés du soufre présentent maintenant une série fort complexe, qu'il serait nécessaire de simplifier dans son exposition par quelque arrangement systématique. L'étude complète des sels que forment ces acides, la détermination exacte de l'état d'hydratation, tant des acides que de leurs combinaisons salines, l'examen attentif des différentes périodes qui conduisent à la formation de ces produits, enfin l'indication en poids des produits qui résultent de leur destruction dans les réactions auxquelles ils sont soumis; tels sont les moyens par lesquels on parviendrait sans doute à rattacher les uns aux autres tous ces faits qui ne sauraient prendre place, avec leur exposition actuelle, dans l'histoire élémentaire des composés du soufre. C'est, on le voit, un travail d'ensemble qu'il faudrait ajouter aux travaux isolés que plusieurs chimistes se sont bornés à produire jusqu'ici.

29. — Énumération des résultats qu'on pourrait déduire de la découverte du sulfate d'oxyde d'azote, etc.; par M. Koene (*Annalen der physik und chemie*, t. LXIII, p. 455). — **De la nature de l'eau régale, de l'acide hyponitrique comme moyen d'oxydation, etc.;** par le même (*ibid.*, t. LXIV, p. 423). — **Considérations sur la nature du produit provenant de l'action réciproque de l'acide sulfureux et de l'acide hyponitrique, etc.;** par le même (*ibid.*, t. LXV, p. 268). — **Considérations sur les théories de M. Péligot et de M. Baudrimont concernant la fabrication de l'acide sulfurique;** par le même (*ibid.*, t. LXV, p. 273).

Ces titres sont placés en tête de pures considérations, dans lesquelles l'auteur semble se complaire, mais que nous ne saurions reproduire ici.

Il serait également superflu de rappeler quelques expériences sur l'impossibilité de combiner le bioxyde d'azote à l'acide sulfurique. Ces faits n'ajoutent aucune donnée plus exacte à ce qu'on sait déjà de la présence de composés nitreux plus oxygénés que le deutoxyde d'azote dans les cristaux des chambres de plomb, et dans les produits cristallisés qui ont été formés tant avec les acides sulfureux et hyponitrique, qu'avec l'acide sulfurique et les combinaisons nitreuses.

30. — Sur la lumière du phosphore; par M. Fischer (*Journal fur prak. chemie*, t. XXXV, p. 342).

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la cause du phénomène lumineux que produit le phosphore. La plupart l'attribuent à une oxydation lente; M. Berzelius, cependant, pense que c'est la vaporisation lente qui produit la lumière sans que l'oxydation soit nécessaire.

M. Fischer a entrepris quelques expériences dans le but d'éclaircir ce point douteux.

I. *Phosphore dans l'atmosphère.* — A l'air libre, le phosphore brille à toute température supérieure à 0 degré, en répandant constamment des vapeurs; il brille encore à — 6 degrés, mais alors les vapeurs ne se montrent plus. A une température plus basse il cesse de luire.

Dans l'air sec, le phosphore, également sec, luit sans répandre de vapeurs, mais la lueur est plus faible que dans l'air humide. La lumière ne s'observe que dans l'atmosphère, qui enveloppe immédiatement le phosphore, et non pas dans la vapeur qui se dégage. Cependant, lorsque la lumière du phosphore est très-vive, la vapeur elle-même paraît éclairée, de manière qu'on est trompé sur la véritable nature du phénomène, et qu'on pourrait croire que la vapeur elle-même est lumineuse.

En ouvrant sous l'eau le flacon rempli d'air humide où le phosphore a cessé de luire, on voyait l'eau s'élever au point de remplir tout l'espace occupé par l'oxygène.

II. *Phosphore dans l'oxygène.* — En général, le phosphore se comporte dans ce gaz comme dans l'air atmosphérique, dans les vases fermés par l'eau comme dans ceux fermés par le mercure; seulement il faut une température plus élevée pour produire le phénomène lumineux, et la lumière a plus d'éclat. La température à laquelle la lumière se manifeste est environ 20 degrés. La présence de l'eau favorise également la production du phénomène lumineux.

III. *Phosphore dans le vide barométrique.* — On n'observe pas dans le vide le moindre éclat lumineux, pas même lorsque le phosphore a été chauffé jusqu'à l'ébullition. (Dans ce cas, le phosphore en vapeur se dépose à la partie supérieure du tube, sous forme de petits cristaux.)

Il n'est pas exact que le phosphore luise dans les gaz acide carbonique, oxyde de carbone, protoxyde d'azote et cyanogène.

M. Fischer s'est assuré que, si le phosphore y devient lumineux, cela tient à la présence d'une petite quantité d'oxygène, c'est-à-dire d'air atmosphérique dont les gaz sont toujours, pour ainsi dire, *mouillés ;* le phosphore n'y luit pas, lorsque ces gaz sont parfaitement privés d'air atmosphérique. La plus petite quantité d'air suffit pour faire luire le phosphore.

L'auteur a dû conclure des faits précédents que l'opinion d'après laquelle la lumière du phosphore est un phénomène d'oxydation, est la seule vraie.

Enfin, M. Fischer s'est assuré que le produit qui se forme est bien de l'acide phosphatique, c'est-à-dire un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique, mais il n'a pas pu découvrir si ces deux acides se forment immédiatement ou si l'un des deux n'est qu'un produit secondaire.

31. — Recherches sur la constitution des acides du phosphore ; par M. Ad. Wurtz (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 149 et 354).

Dans les deux communications que M. Wurtz a faites à l'Académie, se trouve l'analyse d'un assez grand nombre de phosphites et d'hypophosphites; l'auteur y a joint l'étude de trois composés qui résultent de l'action du protochlorure de phosphore sur l'alcool acétique et l'alcool amylique.

L'examen de ces combinaisons a dû conduire M. Wurtz à des remarques intéressantes sur les acides phosphoreux et hypophosphoreux, ainsi que sur leurs combinaisons; mais il n'a fourni jusqu'ici que deux tableaux où ces différents sels sont mis en regard de leurs formules :

Hypophosphite de potasse.	PhH^2O^3, KO.
Hypophosphite d'ammoniaque	PhH^2O^3, AzH^3, HO.
Hypophosphite de strontium	PhH^2O^3, SrO
Hypophosphite de baryte cristallisé en aiguilles.	PhH^2O^3, BaO+HO.
Hypophosphite cristallisé en tables	PhH^2O^3, BaO.
Hypophosphite de chaux.	PhH^2O^3, CaO.
Hypophosphite de magnésie (cristallisé)	PhH^2O^3 MgO+HO+5 aq.
Hypophosphite de magnésie (desséché à 100 degrés).	PhH^2O^3, MgO+HO.
Hypophosphite de magnésie (desséché à 150 degrés)	PhH^2O^3, MgO.
Hypophosphite de manganèse	PhH^2O^3, MnO+HO.

Hypophosphite de manganèse (desséché à 150 degrés)	PhH^2O^3, MnO.
Hypophosphite de zinc rhomboédrique	PhH^2O^3, ZnO+HO.
Hypophosphite de zinc octaédrique	PhH^2O^3, ZnO.
Hypophosphite de fer	PhH^2O^3, FeO+6HO.
Hypophosphite de cobalt	PhH^2O^3, CoO+6HO.
Hypophosphite de nickel	PhH^2O^3, NiO+6HO.
Hypophosphite de chrome	$2PhH^2O^3$, Cr^2O^3+4HO.
Hypophosphite de chrome (desséché à 200 degrés)	$2PhH^2O^3$, Cr^2O^3.
Hypophosphite de cuivre	PhH^2O^3, CuO.
Hypophosphite de plomb	PhH^2O^3, PbO.

Acide phosphoreux cristallisé	$PhHO^4$, 2HO.
Phosphite neutre de potasse sec.	$PhHO^4$, 2KO.
Phosphite acide de potasse	$2\left[PhHO^4 \left\{\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right.\right] + PhHO^4$, 2HO.
Phosphite de soude cristallisé	$PhHO^4$, 2NaO+10HO.
Phosphite de soude sec.	$PhHO^4$, 2NaO.
Phosphite acide de soude	$2\left[PhHO^4 \left\{\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right.\right] + PhHO^4$, 2HO+aq.
Phosphite d'ammoniaque	$PhHO^4$, $2AzH^3$, HO + 2HO.
Phosphite neutre de baryte	$PhHO^4$, 2BaO+HO.
Phosphite acide de baryte	$PhHO^4 \left\{\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right. + HO$.
Phosphite acide de chaux	$PhHO^4 \left\{\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right. + HO$.
Phosphite de cuivre	$PhHO^4$, 2CuO+4HO.
Phosphite de plomb	$PhHO^4$, 2PbO.
Phosphite de plomb basique	$PhHO^4$, 2PbO+PbO.

Quant aux produits qui dérivent de l'action du protochlorure de phosphore sur les alcools acétique et amylique, voici les indications que fournit M. Wurtz.

Acide éthérophosphoreux $PhHO^4$, C^4H^5O, HO.

Lorsqu'on verse du protochlorure de phosphore dans de l'alcool à 36 degrés, on observe une réaction très-vive. Les produits qui se forment dans cette circonstance sont : de l'acide chlorhydrique, de l'éther chlorhydrique, de l'acide phosphoreux et de l'acide éthérophosphoreux. On se débarrasse des deux premiers en chauffant le liquide à une douce chaleur et en achevant la concentration dans le vide. Le résidu, saturé par du carbonate de baryte, fournit un abondant précipité de phosphite de baryte. L'éthérophosphite reste

en dissolution, et s'obtient par l'évaporation dans le vide, sous forme d'une masse blanche, amorphe, friable. Ce sel se décompose par la chaleur, en fournissant des gaz carburés inflammables, de l'hydrogène phosphoré et un résidu de phosphate. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther; sa dissolution aqueuse se décompose, à la longue, en phosphate acide de baryte et en alcool.

L'éthérophosphite de plomb, $PhHO^4$, C^4H^5O, PbO, s'obtient facilement en saturant l'acide éthérophosphoreux brut par le carbonate de plomb, et évaporant dans le vide; ce sont des paillettes très-brillantes, grasses au toucher, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Éther amylophosphoreux $PhHO^4$, $2C^{10}H^{11}O$.

Pour préparer cet éther, on verse peu à peu un volume de protochlorure de phosphore dans un volume d'alcool amylique refroidi avec soin. On ajoute ensuite très-lentement de l'eau au mélange, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un liquide huileux formé par un mélange d'éther amylophosphoreux et d'acide amylophosphoreux. Après l'avoir lavé à plusieurs reprises à l'eau pure, on le traite par une solution moyennement concentrée de carbonate de soude, qui dissout l'acide amylophosphoreux. Pour achever la purification de l'éther, on le lave à l'eau pure et on le chauffe à plusieurs reprises dans le vide à 100 degrés. L'eau et l'hydrochlorate d'éther amylique qu'il retenait encore, s'en dégagent à cette température.

L'éther amylophosphoreux est un liquide incolore, d'une densité de 0,967 à 19 degrés. Son odeur rappelle celle de l'alcool amylique, sa saveur est mordante. Il ne se volatilise qu'à une haute température, en se décomposant en partie.

Conservé à l'air, il devient acide au bout de quelque temps. Sous l'influence d'une dissolution bouillante de potasse, il se décompose en acide phosphoreux et en alcool amylique. Il réduit le nitrate d'argent.

Soumis à l'action du chlore, il s'échauffe en dégageant de l'acide chlorhydrique. On obtient des produits visqueux qui se décomposent facilement, en répandant des vapeurs d'acide chlorhydrique.

Si l'on opère à 0 degré et à l'obscurité, il se forme un éther monochloré qui fera l'objet d'une prochaine communication.

Acide amylophosphoreux $PhHO^4, C^{10}H^{11}O, HO$.

Il correspond à l'acide éthérophosphoreux, et se forme en même temps que l'éther amylophosphoreux.

On l'obtient en décomposant par l'acide chlorhydrique l'amylophosphite de soude, produit accessoire de la préparation de l'éther amylophosphoreux. Il se précipite sous la forme d'un liquide huileux que l'on redissout dans l'eau. En ajoutant un peu d'acide chlorhydrique dans cette solution, l'acide amylophosphoreux s'en sépare sous forme d'un liquide huileux plus dense que l'eau, que l'on dessèche dans le vide.

Récemment préparé, cet acide se dissout complétement dans l'eau; cette dissolution est précipitée par l'acide chlorhydrique. Elle se décompose au bout de quelque temps en acide phosphoreux et en alcool amylique. L'acide amylophosphoreux préparé depuis quelque temps refuse de se dissoudre complétement dans l'eau. Exposé à l'action de la chaleur, il se décompose en fournissant des gaz carburés inflammables, une petite quantité d'un liquide, réduisant le nitrate d'argent, et un résidu d'acide phosphoreux qui se décompose lui-même, si la température vient à s'élever, en acide phosphoreux et en hydrogène phosphoré.

Il réduit le nitrate d'argent.

Il décompose les carbonates avec effervescence et forme des sels peu définis, qui, en général, ne cristallisent pas. L'amylophosphite de baryte est soluble, celui de plomb est insoluble.

Nous avons conservé, dans les formules des sels analysés par M. Wurtz, la disposition symbolique qui lui paraît représenter leur constitution. Cet arrangement résume les idées théoriques qu'il a développées très-longuement. On savait, depuis les recherches de M. H. Rose, que les hypophosphites et les phosphites retiennent toujours de l'eau. Comme d'après les analyses de M. Wurtz, les hypophosphites conservent deux équivalents d'eau, et les phosphites un équivalent, il considère que ces deux acides présentent la conservation du type numérique qui existe dans l'acide phosphorique.

Acide phosphorique.....	PhO^5.
Acide phosphoreux	$PhHO^4 = PhO^3, HO$.
Acide hypophosphoreux	$PhH^2O^3 = PhO, 2HO$.

Dans *son rapport* sur le travail de M. Wurtz, M. Dumas donne une entière approbation aux idées que développe l'auteur; elles sont précisément celles que M. Dumas s'attache depuis quelques années à faire prévaloir. Il y a donc une certaine générosité de la part de l'illustre académicien à dire que M. Wurtz est engagé dans une voie qu'il s'est ouverte. Mais il serait peut-être d'un intérêt tout aussi grand pour les théories, et surtout d'une vérité plus générale, de faire remonter la découverte des correspondances numériques à l'époque, déjà bien reculée, où elles ont été introduites dans la science.

Nous n'entreprendrons pas de citer les auteurs qui se sont attachés à développer ce principe important, et il est loin de notre pensée d'ôter quelque chose aux analyses intelligentes de M. Wurtz; mais à notre avis, les idées qui tirent toute leur valeur d'un caractère d'ensemble et de classification, gagneraient beaucoup à n'être pas ainsi détachées et isolément produites; il ne faudrait pas, même à titre d'encouragement, faire tous les jours des voies nouvelles.

Nous ne pensons pas que les expressions de M. Dumas se rapportent à quelques faits d'hydratation indiqués dans le travail de M. Wurtz; on sait qu'il est précédé dans cette discussion par un grand nombre de chimistes.

32. — Sur un procédé avantageux de retirer l'acide phosphorique pur des os calcinés; par M. Gregory (*Annalen der chemie und pharmacie,* t. LIV, p. 94).

Lorsqu'on a traité le résidu de la calcination des os par l'acide sulfurique, et qu'on chauffe ensuite au creuset de platine de manière à chasser l'excès de l'acide employé à la décomposition, on obtient une masse vitreuse qui se dissout parfaitement dans l'eau bouillante. La dissolution aqueuse contient beaucoup de magnésie, mais pas de chaux. On ne sépare pas la magnésie, d'après M. Gregory, en substituant l'alcool à l'eau; mais en évaporant la dissolution aqueuse, chauffant le résidu à 315° et reprenant la masse par l'eau, on fait passer la magnésie à l'état de sel insoluble, qui se sépare par simple filtration. La liqueur acide filtrée est exempte de magnésie.

En résumé, pour obtenir l'acide phosphorique pur, il faut évaporer la solution exempte de chaux et chauffer le résidu à 315° pendant un quart d'heure ou une demi-heure; reprendre la masse refroidie par l'eau froide et séparer la partie insoluble par le filtre; la liqueur filtrée

est évaporée de nouveau. L'acide phosphorique vitreux ainsi obtenu est limpide comme l'eau distillée et ne présente pas trace de cristallisation.

33. — Recherches sur la densité de vapeur du perchlorure de phosphore ; par M. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 625).

La densité de vapeur du perchlorure de phosphore, prise par M. Mitscherlich, à + 185°, est représentée par le nombre 4,85, qui conduit à conclure que la molécule de ce composé, réduite en vapeur, donne 6 volumes.

M. Cahours persuadé que ce mode de groupement est peu probable, et tient à ce que la densité a été prise à une température trop rapprochée du point d'ébullition, a déterminé de nouveau cette densité à diverses températures.

Il est arrivé à construire ainsi un tableau de densités prises à des températures successivement croissantes; vers 290° la densité s'exprime par 3,68, ce qui correspond à 8 volumes de vapeur.

Mais, à une température plus haute encore, ne trouverait-on pas que la densité de la vapeur doit se représenter par un groupement différent ? A quelle température devra-t-on s'arrêter dans une détermination de densité de vapeur ? Ce sont des questions que M. Cahours ne peut manquer de résoudre dans le travail qu'il a entrepris, et qui lui a déjà fourni de si remarquables résultats.

Nous transcrivons ici le tableau donné par M. Cahours :

Températures.	Densité.	
190°	4,99	
200°	4,85	
208°	4,73	
230°	4,30	
250°	3,99	
274°	3,84	
288°	3,67	moyenne 3,68.
289°	3,69	
300°	3,654	
327°	3,656	

34. — Nouveau moyen de fabriquer le chlore (*Chemical Gazette*, 1845, n° 72, p. 439).

Ce procédé consiste à faire passer un courant d'acide hydrochlorique mélangé à l'air sur de la pierre ponce chauffée au rouge. L'oxygène de l'air forme de l'eau, et le chlore devient libre. L'acide doit être desséché sur des morceaux de briques imprégnés d'acide sulfurique. L'acide hydrochlorique excédant est retenu dans des vases pleins d'eau, et le chlore peut s'employer ensuite à tous les usages industriels.

35. — Note sur le dosage de l'acide chlorhydrique, formé par le chlore; par M. Koene (*Annalen der physik und chemie*, t. LXIV, p. 404).

On peut déterminer, dans quelques combinaisons, les degrés d'oxydation inférieurs, en les élevant à leur degré d'oxydation supérieur par l'action du chlore en présence de l'eau. C'est la méthode qui a été généralement employée dans l'analyse des nouveaux acides du soufre. Il suffit ensuite de doser l'acide hydrochlorique qui s'est formé.

M. Koene propose d'employer une dissolution de sulfate de potasse plus propre sans doute que l'eau pure à retenir l'acide hydrochlorique produit, lorsqu'on chasse l'excès de chlore par un courant d'air sec. Il se forme en effet, suivant l'auteur, du bisulfate de potasse et du chlorure de potassium.

36. — Sur la décomposition des oxydes et des sels par le chlore; par M. Williamson (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 225).

Le travail de M. Williamson se compose de deux parties : il recherche en premier lieu quelle est l'action du chlore sur les terres et les alcalis, et tout d'abord il tombe dans l'erreur commise par plusieurs chimistes, qui méconnaissent les phénomènes délicats de la combinaison primitive et ne s'arrêtent qu'aux phénomènes de décomposition qui se produisent d'ailleurs assez promptement. En d'autres termes, M. Williamson ne s'est pas occupé de ce qui précède la production de l'acide hypochloreux et du chlorure métallique. Les expériences n'offrent sur ce premier point aucun intérêt nouveau; c'est la reproduction des résultats décrits par MM. Balard, Gay-Lussac et quelques autres chimistes. Mais dans une autre partie de ses re-

cherches, M. Williamson est arrivé à des résultats curieux que nous reproduisons.

Une solution de phosphate tribasique de soude absorbe le chlore avec une extrême avidité, et la solution, après saturation, acquiert une odeur très-prononcée d'acide hypochloreux qu'on peut en effet distiller. Le chlore prend 2 atomes de soude au phosphate, forme avec le métal du chlorure de sodium, et de l'acide hypochloreux avec l'oxygène.

Le phosphate ordinaire de soude donne un semblable résultat. Deux pyrophosphates basiques se sont comportés de même.

Le sulfate de soude soumis au même traitement a présenté les phénomènes les plus intéressants. Une solution de ce sel parfaitement neutre a été saturée à la température ordinaire avec du chlore qui a été promptement absorbé. La liqueur est restée incolore, ce qui démontre que le chlore absorbé n'était pas contenu comme tel dans la solution. Le sulfate de soude s'est effectivement trouvé décomposé. La liqueur, après la saturation par le chlore, consistait en un mélange de bisulfate de soude, de chlorure de sodium et d'acide hypochloreux libre. On ne s'est pas assuré s'il restait du sulfate neutre non décomposé. En soumettant à la distillation il a passé de l'acide hypochloreux au commencement de l'opération. Le liquide qui distille le premier renferme la majeure partie de l'acide, et chaque portion successive en contient de moins en moins. Ce composé possède des propriétés oxydantes tellement énergiques qu'elles surpassent de beaucoup, à la température ordinaire, celles de l'acide nitrique. On pourrait le préparer en grand par le moyen qui vient d'être prescrit, et le même sulfate de soude servirait pour un grand nombre d'opérations successives. Il est seulement nécessaire de faire bouillir le résidu de la distillation et de le chauffer jusqu'à ce qu'on en ait chassé tout le chlore sous la forme d'acide chlorhydrique, qui peut être recueilli. Le sel se trouve ainsi converti en sulfate neutre, qu'on peut dissoudre de nouveau et traiter par le chlore comme précédemment.

La solution aqueuse d'acide hypochloreux peut aisément être préparée de manière à contenir sous un poids donné plus d'action blanchissante que le composé de chaux bien connu. Elle peut se conserver pendant un temps considérable à l'état de concentration sans se décomposer bien sensiblement, si on la met à l'abri de la lumière et de la chaleur.

Les sulfates d'oxyde de cuivre, de peroxyde de fer, d'oxyde de

zinc, de protoxyde de manganèse; les sels doubles d'alumine et de potasse, et même le sulfate de plomb, se décomposent de la même manière. Le chromate de potasse a été aussi décomposé. Le borax cède complétement son alcali au chlore; le nitrate de potasse en partie seulement. L'acétate de plomb se décompose en formant un chlorure et un peroxyde; toutes ces réactions ont besoin de la présence de l'eau.

Le sulfate de soude cristallisé n'éprouve aucune action à l'état sec de la part du chlore, quoique ses cristaux renferment de l'eau.

En raisonnant par analogie, l'auteur a été conduit à essayer les mêmes réactions avec le cyanogène et a traité en conséquence une solution de phosphate tribasique et de phosphate ordinaire de soude par ce corps gazeux. Tous deux ont été décomposés. La solution a pris une couleur jaune, qui, en prolongeant le dégagement du cyanogène, a passé à une teinte plus foncée. En soumettant cette liqueur à la distillation, de l'acide cyanhydrique s'est volatilisé, et il s'est précipité dans le résidu une matière brunâtre; l'auteur promet de nouvelles communications sur ces décompositions.

37. — Préparation du fluorure d'iode; par M. Leeson (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXV, p. 520).

On fait arriver, sur de l'iode dans l'eau, le gaz obtenu par la réaction de 6 parties d'acide sulfurique concentré sur un mélange de 3 parties de spath fluor avec 1 partie de peroxyde de manganèse. Il est nécessaire d'employer pour cette préparation un appareil de plomb.

L'iode se dissout en entier, et le fluorure se dépose bientôt en écailles cristallines, tout à fait semblables à l'iodure de plomb. Toutefois, l'auteur n'a pu découvrir dans le nouveau produit aucune trace de ce métal.

Le fluorure de brome se prépare de même; mais, étant très-soluble dans l'eau, il ne donne pas de dépôt cristallin.

38. — Présence du brome et de l'iode dans les terrains éloignés de la mer; par M. Cantu (*Institut*, 1845, n° 611, p. 332).

Le brome et l'iode se rencontrent très-fréquemment, suivant l'auteur, dans les êtres organisés qui vivent dans les eaux courantes et stagnantes, et dans les terrains très-éloignés de la mer. M. Cantu recherche ces deux corps en décomposant, à une haute température, les bromures et les iodures par les phosphates et les

arséniates, par les acides molybdique, tungstique, antimonique et borique. La décomposition est surtout facile par l'acide chromique et les chromates. Les chlorures cèdent à cette décomposition aussi bien que les bromures.

39. — Recherches sur une nouvelle série d'acides formés d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et d'azote; par M. E. Frémy (*Journ. de pharm. et de chim.*, t. VIII, p. 162).

M. Frémy s'est borné jusqu'ici à donner un résumé sommaire des propriétés et de la composition des produits qui se forment dans l'action de l'acide sulfureux sur les azotites alcalins. Aux composés qu'il a déjà fait connaître (*Annuaire de chimie*, 1845, p. 13), l'auteur de ce travail ajoute quelques composés nouveaux.

Nous reprendrons toute la série saline afin d'en marquer plus distinctement les relations.

1° Lorsque l'azotite de potasse alcalin est soumis à l'action de l'acide sulfureux, le sel qui cristallise en premier lieu est le *sulfazite* de potasse, il a pour formule :

$$S^3AzH^3O^{12}, 3KO = 3SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO.$$

Il paraît qu'avant la formation de ce sel, existent d'autres composés contenant moins d'acide sulfureux : mais M. Frémy n'est point parvenu à les isoler.

2° Le sulfazite de potasse dissous dans une liqueur alcaline et traité par une nouvelle quantité d'acide sulfureux, se transforme en *sulfazate* de potasse qui renferme 1 équivalent d'acide sulfureux de plus que le sel précédent et qui s'exprime par :

$$4SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO.$$

Les deux sels précédents peuvent se combiner ensemble et former un sel complexe dont M. Frémy a fait une espèce particulière qu'il appelle *métasulfazate* de potasse :

$$7SO^2, 2AzO^3, 6HO, 6KO, 2HO.$$

3° Le sulfazate de potasse, traité par l'acide sulfureux, donne un nouveau sel, le *sulfazotate* de potasse. Ce composé, auquel M. Frémy avait primitivement assigné une formule qui permettait de le repré-

senter par de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux et de l'oxyde azoteux, paraît constitué comme les deux sels précédents : il contient seulement une proportion toujours croissante d'acide sulfureux. Il est représenté en effet par :

$$S^5AzH^3O^{16}, 3KO = 5SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO.$$

M. Frémy indique ici toute une série saline dont il a analysé les termes suivants :

Sulfazotate de potasse basique. . . .	$5SO^2, AzO^3, 3HO+3KO$.
— de potasse neutre	$5SO^2, AzO^3, 3HO+2KO, HO$.
— de potasse et de plomb .	$2(5SO^2, AzO^3, 3HO)+6KO, 3PbO$.
— de potasse et de plomb basique.	$5SO^2, AzO^3, 3HO+5PbO, KO$.
— de potasse et de baryte .	$2(5SO^2, AzO^3, 3HO)+6BaO, 3KO$.

4° Le sulfazotate de potasse est décomposé par l'eau; indépendamment du sulfazotate neutre de potasse qui prend naissance dans cette décomposition, il se produit encore du bisulfate de potasse, de l'acide sulfureux et un nouveau sel, le *sulfazidate* de potasse.

Ce composé a pour formule :

$$S^2AzH^2O^7, KO = 2SO^2, AzO, 2HO + KO.$$

Ce sel qui se sépare très-nettement de ceux qui précèdent par son mode de constitution, présente aussi des propriétés caractéristiques. Il fournit un acide qui peut être isolé : cet *acide sulfazidique* peut, dans plusieurs circonstances, se décomposer en oxygène et en bisulfate d'ammoniaque. Mis en contact avec du peroxyde de manganèse, il dissout cet oxyde avec un vif dégagement d'oxygène. Il se détruit en outre sous l'influence des corps catalytiques.

5° Lorsqu'on traite du sulfazotate de potasse par de l'oxyde puce PbO^2, ou mieux par de l'oxyde d'argent, la liqueur se colore en violet et l'oxyde est réduit. Il se forme dans cette réaction deux sels nouveaux : le premier, qui est le *sulfazilate* de potasse, se représente par :

$$S^4AzHO^{12}, 2KO = 4SO^2, AzO^3, HO, 2KO.$$

Le second, qui est le *métasulfazilate* de potasse, a pour formule :

$$S^6AzH^3O^{20}, 3KO = 4SO^2, 2SO^3, AzO^3, 3HO, 3KO.$$

Le sulfazilate de potasse est peu soluble dans l'eau froide, il cristallise en belles aiguilles d'un jaune d'or et se dissout dans l'eau chaude à laquelle il communique une teinte violette. C'est, de tous ces composés, le seul qui soit coloré : il fuse et se décompose à $+110°$; les acides le décomposent facilement, les alcalis lui donnent au contraire de la stabilité.

Le métasulfazilate de potasse est un sel très-soluble dans l'eau, très-stable, cristallisant en prismes rhomboïdaux et résistant à l'action décomposante de l'acide nitrique.

6° Un excès d'acide sulfureux transforme l'azotite de potasse en *sulfammonate* de potasse, sel décrit dans la première note de M. Frémy, précédemment signalée. L'acide sulfammonique a pour formule :

$$S^8AzH^3O^{22} = 6SO^3, 2SO^2, AzH^3.$$

Voici les compositions de quelques sulfammonates :

Sulfammonate de potasse	$6SO^3, 2SO^2, AzH^3+4KO, 3HO.$
— de potasse et de baryte.	$6SO^3, 2SO^2, AzH^3+3BaO, KO, 6HO.$
— d'ammoniaque	$6SO^3, 2SO^2, AzH^3+4(AzH^3, HO).$
— d'ammoniaque et de baryte	$6SO^3, 2SO^2, AzH^3+3BaO, AzH^3, HO.$

Le sulfammonate de potasse donne une dissolution neutre qui devient acide avec le temps, et renferme alors un mélange de bisulfate de potasse avec un sel nouveau, le *métasulfammonate* de potasse, qui se représente par :

$$S^6AzH^3O^{16}, 3KO = 4SO^3, 2SO^2, AzH^3 + 3KO.$$

Le métasulfammonate de potasse se détruit dans l'eau bouillante en bisulfate de potasse et en *sulfamidate* de potasse, nouveau sel qui se traduit par la formule :

$$S^4AzH^3O^{10}, 2KO = 2SO^3, 2SO^2, AzH^3, 2KO.$$

M. Frémy considère que dans ces combinaisons le soufre est analogue au carbone des substances organiques : « J'ai pensé, dit-il, » qu'il serait d'un grand intérêt de produire une série de corps sem- « blables aux substances organiques dans lesquels le carbone serait « remplacé par un autre élément. »

Ce sont probablement des recherches et des considérations ultérieures qui démontreront l'analogie du soufre et du carbone et feront voir comment le premier remplace le second.

Le point de vue est nouveau ; il appartiendra exclusivement à M. Frémy.

Mais, en terminant, l'auteur de ce travail expose des vues un peu différentes de celles qui précèdent et que nous préférons discuter. Il rapproche les composés qu'il a obtenus des cristaux qui se forment dans les chambres de plomb, ainsi que du produit curieux dont on doit la découverte à H. Davy, et que M. Pelouze a étudié sous le nom de nitrosulfate.

Une partie des composés remarquables découverts et isolés avec habileté par M. Frémy, rentrent en effet dans la série des acides complexes; les acides sulfureux, sulfurique et nitreux s'y réunissent en *combinaisons intimes*. Mais cette production n'a pas la nouveauté que l'auteur de ce travail lui attribue. Les formules infiniment variées que peuvent présenter les acides minéraux en se combinant entre eux, ont été antérieurement établies dans l'étude des composés qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique (*Annuaire de chimie*, 1845, p. 42). C'est là que le principe de ces combinaisons acides s'est développé pour la première fois avec une fécondité et une complexité que les acides sulfazotés n'ont pas encore égalées.

Les acides sulfazotés sont combinables aux alcalis et peuvent se dissoudre dans l'eau ; les acides sulfoiodiques n'existent que dans une atmosphère sèche ou dans un milieu d'acide sulfurique concentré ; ce sont des conditions importantes sans doute, et dont la différence est notable ; mais elles ne portent nullement sur le principe même de la constitution. Cette classe intéressante d'acides complexes est à peu près nouvelle en chimie minérale : elle est certainement destinée à recevoir, comme le prouvent les recherches de M. Frémy, une extension considérable.

Quant aux composés qui ont été, à juste titre, séparés et distingués, dans le courant de ce travail, sous la dénomination de composés ammoniques, ils offrent un exemple très-frappant de la constitution que pourront affecter les acides ammoniacaux découverts par M. H. Rose, et dans lesquels l'ammoniaque se fixe intimement et se soustrait aux réactions de double échange.

L'acide que M. Frémy a appelé sulfazidique, constitue une espèce

à part et possède sans doute une parenté fort étroite avec les nitrosulfates.

En définitive, nous serions disposés à faire trois catégories des sels dont la description précède.

Première catégorie.

Sulfazite de potasse = $3SO^2$, $\underline{AzO^3, 3HO}$ + 3KO.
Sulfazate de potasse = $4SO^2$, $\underline{AzO^3, 3HO}$ + 3KO.
Sulfazotate de potasse = $5SO^2$, $\underline{AzO^3, 3HO}$ + 3KO.
Métasulfazilate de potasse = $2SO^3$, $4SO^2$, $\underline{AzO^3, 3HO}$ + 3KO.

Annexe de la première catégorie.

Sulfazilate de potasse .. $4SO^2$, AzO^3, HO + 2KO.

Deuxième catégorie.

Sulfammonate de potasse .. $6SO^3$, $\underline{2SO^2, AzH^3}$ + 4KO, 3HO.
Métasulfammonate .. $4SO^3$, $\underline{2SO^2\ AzH^3}$ + 3KO.
Sulfamidate .. $2SO^3$, $\underline{2SO^2, AzH^3}$ + 2KO.

Troisième catégorie.

Sulfazidate de potasse .. $2SO^2$, AzO, 2HO, KO.

Ces séries pourront sans doute s'accroître d'un grand nombre de termes nouveaux. Nous y ferons remarquer encore, et ce trait est surtout saillant dans la première catégorie, que plusieurs molécules acides peuvent se superposer en quelque sorte l'une à l'autre, se réunir sans doute en groupement intime, et n'apporter alors aucun changement à la capacité de saturation du groupement primitif : $3SO^2$, $4SO^2$, et $5SO^2$ s'ajoutent à une partie constante, AzO^3, 3HO, et c'est toujours la même quantité de potasse, 3KO, qui reste combinée à l'acide complexe.

Ce fait correspond dans la série des acides à celui qui se fait remarquer dans les bases polyatomiques, où l'on voit 3 et même 6 équivalents d'oxyde, 3CuO et 6CuO, par exemple, jouer le même rôle qu'un seul équivalent de base monoatomique, tel que AgO.

Nous nous serions abstenus de ces développements, et nous les aurions attendus de M. Frémy, s'il ne semblait suivre des idées très-différentes.

40.—Réclamation relative à un passage du Mémoire présenté par M. Millon dans la séance du 7 juillet 1845 (*Lettre de* M. Baudrimont, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 253).

M. Baudrimont assure dans cette note que l'acide chlorazotique AzO^3, Cl^2 correspond bien à l'acide nitrique, comme il l'avance dans le travail où il en a étudié les propriétés et la composition.

M. Millon a reconnu au contraire, dans ce produit, tous les caractères d'une combinaison ou d'un mélange qui se détruirait en présence de l'eau en acides nitrique, nitreux et hydrochlorique.

Dans plusieurs préparations, le produit rouge, condensé par le froid, et dissous dans l'eau, avec une grande précaution, pour éviter une réaction vive, s'est comporté comme il suit : 1° en saturant par de l'ammoniaque, le mélange acide très-dilué et bien refroidi, et en évaporant à siccité, on obtient un résidu salin qui se décompose par une chaleur suffisante, en dégageant abondamment de l'azote; 2° la dissolution aqueuse, très-affaiblie, dégage des vapeurs nitreuses par la chaleur et le titre acide de la liqueur se trouve notablement affaibli; rien de semblable ne se produit avec un mélange d'acide hydrochlorique et d'acide nitrique, employé dans les proportions de $AzO^5,HO+2ClH$, amené au même titre acide que la dissolution du produit rouge; 3° la dissolution aqueuse donne, avec l'hydrogène sulfuré et l'iodure de potassium les réactions caractéristiques des produits nitreux. Le mélange des acides hydrochlorique et nitrique, affaibli au même degré, ne produit rien de semblable.

41. — Sur la purification de l'acide nitrique du commerce; par M. Barreswil (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VII, p. 122).

L'acide nitrique du commerce renferme presque toujours de l'acide hydrochlorique, qu'il est souvent nécessaire de séparer.

Le moyen proposé par M. Barreswil, pour arriver à ce but, consiste à distiller l'acide du commerce, et à mettre de côté les premières parties variables de $\frac{1}{8}$ à $\frac{1}{4}$, suivant la quantité de l'acide employé. Ce premier produit, très-impur, est destiné à faire l'eau régale; celui qui passe ensuite est, d'après M. Barreswil, d'une pureté ab-

solue. Ce procédé, essayé depuis longtemps par plusieurs fabricants de produits chimiques, n'a pas la généralité d'application que l'auteur de cette note lui attribue; certains acides du commerce donnent de l'acide hydrochlorique depuis le commencement de la distillation jusqu'à la fin ; et les deux acides, légèrement affaiblis, ne se séparent jamais par l'ébullition. L'addition de 30 grammes de chlorate de potasse par litre d'acide nitrique, rend la purification certaine, avec toute espèce d'acide. Tantôt les deux derniers tiers de l'acide sont purs dès la première distillation; tantôt il faut aller plus loin et redistiller les premiers produits.

42. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide borique; par M. Barreswil (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VII, p. 462).

L'acide sulfureux est absorbé, comme on sait, par le borax : M. Barreswil a reconnu que cette absorption, qui a lieu, avec le sel cristallisé ou dissous, ne se fait pas avec le borax fondu. Dans le cas d'absorption, l'acide sulfureux déplace simplement l'acide borique. Le chlore, le brome et l'iode déplacent aussi l'acide borique combiné à la soude; le soufre fait de même, produit aux dépens de la soude du polysulfure de sodium et de l'hyposulfite de soude. Il est à remarquer que plus la dissolution de borax est étendue, plus il se dissout de soufre.

Ce fait est conforme à celui que M. H. Rose a observé dans la précipitation du borate de soude par le nitrate d'argent. M. Meyrac a aussi reconnu, que si l'on ajoutait au borate de potasse en dissolution concentrée, assez d'acide borique pour colorer le papier de tournesol, la liqueur prenait, par l'addition de l'eau, une réaction alcaline.

Dans ces dernières circonstances, l'eau produit sur les principes constituants du borax, un *écartement* véritable, que les réactions peuvent seules rendre sensible, mais qui n'est pas moins réel que celui que l'eau détermine en agissant sur les nitrates de mercure ou sur les sels de bismuth.

SUR L'OZONE.

43. — L'ozone n'est pas de l'acide nitreux; par M. Schoenbein (*Annalen der physik und chemie*, t. LXIII, p. 520). — **Sur la nature de l'ozone**; par le même (*ibid.*, t. LXV, p. 69). — **Note sur la présence**

de l'ozone dans l'air atmosphérique, et le rôle qu'il pourrait jouer dans les oxydations lentes; par le même (*ibid.*, t. LXV, p. 162). — **Sur l'ozone comparé au chlore;** par le même (*ibid.*, t. LXV, p. 173). — **Note explicative sur l'opinion de M. Fischer, concernant l'ozone;** par le même (*ibid.*, t. XLV, p. 190). — **De l'action de l'ozone sur les substances organiques;** par le même (*ibid.*, t. LXV, p. 196). — **Note sur l'iodure de potassium envisagé comme réactif de l'ozone;** par le même (*Journal für prak. chemie*, t. XXXIV, p. 42). — **Sur un nouveau principe propre au blanchiment produit par la combustion lente de l'éther dans l'air atmosphérique, et par la combustion rapide des corps dans un jet de gaz hydrogène;** par le même (*Philosophical Magazine*, 5e série, t. XXVI, p. 255).— **Préparation du cyanure rouge de potassium par l'ozone;** par le même (*Ibid.*, 5e série, t. XXVII, p. 384). — **Note sur la nature de l'ozone (l'ozone n'est pas de l'oxygène dans un état particulier);** par le même (*Ibid.*, 5e série, t. XXVII, p. 386). — **Discussion sur l'ozone;** par le même (*Comptes rendus des séances du Congrès scientifique de Milan*, 1845, *partie chimique*).— **Sur la production de l'ozone;** par M. de Marignac (*Annales de chimie et de physique*, t. XIV, p. 252). — **Sur l'ozone;** par MM. de la Rive et de Marignac (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1287). — **Quelques expériences sur l'ozone;** par M. Williamson (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LIV, p. 127). — **Sur la faculté que possèdent plusieurs gaz de polariser les métaux et d'exercer une action décomposante sur l'iodure de potassium, le cyanoferrure de potassium, etc.;** par M. Fischer (*Journal für prak. chemie*, t. XXXIV, p. 186). — **Réponse à M. Schoenbein;** par le même (*Ibid.*, t. XXXV, p. 180). — **Note sur l'iodure de potassium réactif de l'ozone;** par M. Dulk (*Ibid.*, t. XXXIV, p. 344).

On voit que M. Schoenbein s'occupe avec activité des phénomènes qui se groupent aujourd'hui autour du nom d'*ozone*. Ses efforts sont encore loin d'avoir conduit à une solution satisfaisante, mais il est parvenu à appeler l'attention sur les faits qu'il a découverts le premier.

M. Schoenbein pensa tout d'abord qu'il avait décomposé l'azote de l'air, et mis à nu un radical particulier, l'*ozone*, analogue au chlore.

Les principaux phénomènes attribués à ce radical ont fait supposer un moment qu'ils appartenaient à un composé nitreux. Des expériences plus récentes ont repoussé cette supposition; on a été conduit à admettre l'existence d'un suroxyde d'hydrogène gazeux, tout à fait différent de l'eau oxygénée; enfin, MM. de la Rive et de Marignac ont publié une expérience qui ne permettrait guère de voir

dans l'ozone que de l'oxygène modifié : c'est un sentiment que M. Schoenbein ne partage pourtant pas; il paraît s'en tenir à la production d'un suroxyde d'hydrogène.

L'iodure de potassium incorporé à l'amidon est le réactif de l'ozone; la coloration de ce mélange déposé à la surface d'un papier, à la manière de la teinture de tournesol, est devenue l'objet d'observations très-minutieuses, que nous ne saurions reproduire. Nous nous bornerons à citer quelques faits parmi les plus importants; et pour donner une idée de la manière dont ce sujet a été traité expérimentalement, nous reproduirons le travail de M. de Marignac et la note qui lui est commune avec M. de la Rive.

Expériences de M. de Marignac.

1° La production de l'ozone, lors de la décomposition par la pile de l'eau chargée d'acide sulfurique, est indépendante de la présence de l'azote. L'expérience se faisait dans un appareil tenant exactement le vide, où aucune trace d'air ne pouvait rentrer; et après avoir marché plusieurs jours, lorsque le quart environ de l'eau avait été décomposé et chassé à l'état de gaz, l'odeur d'ozone était exactement la même qu'au premier instant, lorsque le courant voltaïque avait la même intensité. Il faut seulement avoir soin de maintenir à une basse température le flacon dans lequel s'opère la décomposition; car, comme M. de la Rive l'a montré depuis longtemps, l'odeur d'ozone disparaît lorsque l'eau s'échauffe.

2° En faisant bouillir le peroxyde de plomb avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, on observe la plupart des phénomènes indiqués par M. Schoenbein, avec cette différence, toutefois, que l'odeur qu'il attribue à de l'ozone a paru être celle de l'acide nitreux, ce qui a semblé confirmé par l'action que le gaz exerçait sur le papier de tournesol, qui était rougi et non décoloré. La production de cet acide nitreux s'interrompait dès qu'on cessait d'injecter de l'air dans le mélange en ébullition.

3° Le moyen qui a paru le plus commode pour obtenir l'ozone consiste à diriger un courant d'air, au moyen d'un gazomètre, au travers d'un tube de 1 mètre de long et de 6 millimètres de diamètre, renfermant dans sa longueur une série de bâtons de phosphore.

C'est au moyen de cet appareil qu'ont été faites les expériences

suivantes, sur les circonstances dans lesquelles se produit l'ozone, et sur les propriétés de l'air qui en est chargé.

4° L'air parfaitement sec ne produit pas d'ozone, le phosphore se recouvre d'une croûte blanche, probablement d'acide phosphorique; le gaz a une odeur simplement phosphoreuse et reste sans action sur l'amidon mêlé d'iodure de potassium.

5° L'air complétement désoxygéné par son passage sur du cuivre chauffé au rouge, ne produit pas d'ozone avec le phosphore. Dès que tout le cuivre est oxydé, l'odeur d'ozone se manifeste, et bien que l'air ne renferme que très-peu d'oxygène, de telle sorte qu'un corps enflammé s'y éteigne à l'instant, la formation de l'ozone paraît aussi abondante qu'avec l'air ordinaire.

6° L'oxygène pur ne produit pas d'ozone; le gaz n'a que l'odeur du phosphore ; il est sans action sur l'amidon mêlé d'iodure.

7° L'azote obtenu par l'ébullition du nitrite de potasse avec le chlorhydrate d'ammoniaque ne produit pas d'ozone. Un mélange artificiel d'une partie d'oxygène et de quatre parties d'azote, donne lieu à la production de l'ozone, comme l'air atmosphérique.

8° Une trace d'acide nitreux, à peine sensible à l'odorat, répandue dans l'air, empêche complétement la production de l'ozone. Le papier bleu de tournesol rougit alors, à cause de la présence de l'acide nitreux, mais ne se décolore pas.

9° L'acide carbonique pur, passant sur le phosphore, ne produit point d'ozone. Mais un mélange de 1 pour 100 d'oxygène avec 3 ou 4 pour 100 d'acide carbonique donne lieu à la production de ce corps, comme le mélange d'oxygène et d'azote; toutefois la production paraît moins abondante. Si après avoir constaté l'efficacité du mélange gazeux, on en soustrait l'acide carbonique par la potasse, l'ozone cesse de se produire.

10° L'hydrogène seul ne produit pas d'ozone; mais, dès qu'on y mélange une petite quantité d'oxygène, aussitôt le gaz, en passant sur le phosphore, produit d'épaisses fumées; une très-forte odeur d'ozone se manifeste, l'amidon mêlé d'iodure est bleui instantanément. La production de l'ozone par ce mélange d'hydrogène et d'oxygène a paru bien plus abondante qu'avec l'air atmosphérique. Mais l'abondance de fumée et l'échauffement du phosphore faisant craindre qu'il ne s'enflammât et ne déterminât l'explosion du mélange gazeux, l'étude de ce procédé a été abandonnée.

11° L'air ozonisé, qu'il soit humide ou parfaitement sec, perd

entièrement son odeur et ses propriétés particulières, en passant au travers d'un tube chauffé à une température de 300 ou 400 degrés.

12° L'ozone ne paraît subir aucune absorption ni altération de la part de l'eau, de l'acide sulfurique concentré, du chlorure de calcium, de l'ammoniaque et de l'eau de baryte.

13° L'ozone est absorbé avec la plus grande facilité par l'iodure de potassium en dissolution; bientôt la liqueur jaunit, une portion de l'iode est mise en liberté et entraînée par le courant d'air. Lorsque tout l'iodure est décomposé, la liqueur redevient incolore, et l'odeur de l'ozone reparaît.

Il a fallu ainsi un mois pour décomposer entièrement la dissolution de 2 grammes d'iodure de potassium; l'appareil marchait continuellement jour et nuit, le gazomètre faisant circuler 100 à 120 litres d'air par vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, la liqueur était redevenue incolore, elle ne renfermait plus du tout d'iodure; il a été impossible d'y reconnaître autre chose qu'un mélange d'iodate et de carbonate de potasse.

14° L'ozone est facilement absorbé par les métaux. Ainsi, en faisant passer l'air ozonisé au travers d'un petit tube de 10 à 12 centimètres de longueur, rempli d'argent pur et poreux, tel qu'on l'obtient par la calcination et le grillage de l'acétate, cet air perd complétement son odeur et ses propriétés, et l'argent se transforme en une matière d'un brun noir. Mais la présence de l'humidité est indispensable; si l'air ozonisé est complétement desséché par son passage au travers de plusieurs tubes remplis de ponce sulfurique, il ne cède rien à l'argent, ni au cuivre, ni même au zinc; l'odeur d'ozone ne disparaît plus.

Si l'air ozonisé arrive sur l'argent sans être desséché, mais seulement débarrassé des acides du phosphore par son passage au travers de tubes remplis de ponce imbibée d'eau, l'argent se transforme en une matière noire, qui par la dessiccation dans le vide, prend une couleur brun olive. Cette substance, introduite dans un tube de verre et chauffée au rouge, reproduit de l'argent métallique, en dégageant un gaz incolore, inodore, qui a tous les caractères de l'oxygène pur.

Si, avant que d'arriver sur l'argent, l'air ozonisé n'est qu'imparfaitement desséché par son passage au travers de l'acide sulfurique, l'ozone peut être encore absorbé par l'argent. Mais celui-ci se transforme en une matière brune qui semble être un peroxyde d'argent;

en effet, cette substance, mise en contact avec de l'eau, produit une vive effervescence en dégageant de l'oxygène, après quoi le résidu présente tous les caractères de l'oxyde d'argent ordinaire.

La production continue de l'ozone, lors de la décomposition de l'eau par la pile, et sa formation au contact du phosphore avec un mélange d'oxygène et d'acide carbonique, ou d'oxygène et d'hydrogène, prouvent suffisamment que l'azote n'est pour rien dans ces phénomènes. Il est clair que c'est à l'oxygène seul, ou à quelque composé particulier d'oxygène et d'hydrogène, qu'on doit les attribuer; mais de nouvelles expériences pourront seules décider cette question.

Note de MM. de la Rive et de Marignac.

MM. de la Rive et de Marignac ont fait passer à travers un tube un courant d'oxygène parfaitement pur et sec; puis, au moyen de deux pointes de platine, ils ont transmis, à travers cet oxygène, une série d'étincelles électriques, provenant d'une machine ordinaire; l'oxygène a aussitôt manifesté les propriétés de l'ozone, il a acquis cette odeur pénétrante et nauséabonde qui le caractérise, il bleuit fortement l'iodure de potassium, etc. Ainsi, en se tenant aux résultats mêmes de cette expérience on conclurait que l'ozone ne provient que de l'oxygène, et pour en avoir la manifestation, le moyen le plus simple et le plus direct est de faire passer à travers l'oxygène une succession d'étincelles électriques.

D'après M. Schoenbein, le moyen le plus commode et le plus expéditif de se procurer l'ozone consiste à exposer du phosphore à l'action simultanée de l'air confiné et de l'eau chauffée de 28 à 30 degrés; on introduit dans de grands ballons plusieurs morceaux de phosphore qui trempent à moitié dans l'eau; au bout de douze heures on retire le phosphore et l'eau acide, on lave à l'eau distillée le ballon, qui reste néanmoins chargé d'air *ozonisé*. L'odeur caractéristique se fait sentir et disparaît tout d'un coup, si l'on introduit une solution de cyanure jaune de fer et de potassium. En agitant successivement cette solution saline dans plusieurs ballons ainsi préparés, on peut convertir assez promptement 5 grammes de cyanure jaune cristallisé en cyanure rouge.

M. Schoenbein a signalé encore plusieurs phénomènes qui semblent se rattacher à l'ozone, en examinant les produits de la combustion de la vapeur d'éther mélangée à l'air atmosphérique; il a trouvé qu'indépendamment des composés bien connus, tels que les acides acétique, formique, l'aldéhyde, etc., il se développe un principe éminemment oxydant et blanchissant.

Ce principe décompose l'indigo, l'iodure de potassium, et même le bromure, quoique avec lenteur. Au contact de l'eau, il convertit l'iode en acide iodique, l'acide sulfureux en acide sulfurique, le protoxyde de fer en peroxyde, et oxyde même le sulfure de plomb. On obtient des résultats analogues quand un jet d'hydrogène brûle dans l'air atmosphérique. La flamme d'une chandelle ordinaire et divers corps en combustion laissent dégager le même principe, ou du moins un principe également oxydant.

44. — Mémoire sur la décomposition de l'eau par les métaux, en présence des acides et des sels; par M. E. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXI, p. 37).

L'altération des métaux, soit par l'eau pure, soit par l'eau chargée de principes acides ou salins, est un phénomène qui se présente fréquemment dans le laboratoire; ce phénomène intéresse aussi nos usages domestiques, et parmi les faits industriels il occupe certainement une place importante.

Les expériences de M. Millon se rattachent toutes à cette altération des métaux par l'eau, en présence des acides et des sels; il a reconnu que sous l'influence de quantités minimes de matière nos métaux les plus usuels, le fer, le zinc, l'étain, le cuivre, s'attaquent et quelquefois se conservent.

Si l'on venait à dire qu'il suffit d'une petite quantité de solution métallique ajoutée dans la proportion de 1 millième, de 1 cent millième, et souvent dans une proportion moindre, pour centupler l'action d'un acide sur un métal, ou pour annihiler cette action, ou pour la provoquer lorsqu'elle n'existe pas, ou bien enfin pour changer la nature des produits, à tel point que l'hydrogène remplace des composés nitreux, on semblerait, dans une pareille assertion, aussi éloigné des faits que des prévisions chimiques.

C'est pourtant ce qui se réalise.

Le détail des expériences va montrer combien il est facile de reproduire tous ces phénomènes.

Du zinc et de la décomposition qu'il exerce à la faveur des petites quantités sur les solutions acides ou salines, et sur l'eau pure elle-même.

Zinc et acide sulfurique. — Plusieurs chimistes ont déjà signalé la résistance particulière que le zinc oppose quelquefois à l'action dissolvante de l'acide sulfurique affaibli. On est généralement disposé à attribuer cette résistance à la pureté du métal, qui ne décomposerait l'eau avec facilité qu'à la faveur de quelque métal étranger combiné au zinc. Le phénomène a été envisagé ici d'une manière différente : le métal a été pris tel qu'il se trouve dans le commerce, tandis que l'acide, l'eau saline, ou l'eau pure elle-même ont reçu, avant d'être mis au contact du zinc, une petite quantité de solution saline étrangère.

Ainsi, du zinc laminé a été mis en présence de l'acide sulfurique affaibli auquel on avait ajouté quelques traces soit de bichlorure de platine, soit d'émétique, d'acide arsénieux, de sulfate de cuivre, de sulfate d'argent, etc.

Le métal pesé avant la réaction était pesé de nouveau lorsque la réaction avait duré un temps déterminé. Dans d'autres circonstances, le gaz était recueilli et mesuré.

Voici les principales conditions des expériences faites à l'aide du zinc et de l'acide sulfurique affaibli.

Le zinc était laminé en feuilles assez minces qui offraient une surface de 100 à 102 centimètres carrés pour un poids de 15 grammes.

L'acide sulfurique était composé de 1 partie en poids d'acide sulfurique monohydraté. SO^3,HO pour douze parties d'eau distillée.

Le zinc fut pesé exactement, et six quantités à peu près égales furent introduites dans six flacons de verre qui contenaient chacun 1 1/2 décilitre d'acide sulfurique au douzième; les flacons étaient distingués par les n°s 1, 2, 3, 4, 5 et 6.

Dans le flacon n° 1, l'acide resta pur, le n° 2 reçut quatre gouttes d'une solution de bichlorure de platine faite avec une partie de bichlorure et 10 parties d'eau; les n°s 3, 4, 5, 6 reçurent quelques gouttes de solutions saturées d'émétique, d'acide arsénieux, de sulfate de cuivre et de sulfate d'argent.

La durée de l'expérience fut de dix minutes pour chaque flacon.

Il était impossible d'employer, dans chaque expérience, une quantité de zinc exactement semblable; mais en ramenant par le

calcul les nombres qui ont été inscrits pour le poids, et la perte du métal à une même expression, et en prenant pour unité l'action de l'acide pur sur le métal, on arrive au tableau suivant :

Action de l'acide sulfurique pur	1
avec addition de bichlorure de platine pur.	149
d'acide arsénieux	123
de sulfate de cuivre	45
d'émétique	29
de sulfate d'argent	2,4.

On remarque, dans l'addition des solutions salines précédentes, que l'influence du bichlorure de platine est immédiate et suit une marche décroissante; l'influence de l'acide arsénieux s'établit, au contraire, avec une sorte de lenteur, mais elle se développe rapidement, de manière à égaler bientôt celle du bichlorure de platine.

Le sulfate de cuivre, l'émétique et le sulfate d'argent produisirent aussi une accélération croissante.

Cette accélération a été mesurée pour le sulfate d'argent; dans deux expériences comparatives qui ont duré une heure, au lieu de dix minutes, M. Millon a obtenu :

Première expérience. — Zinc et acide au 12me sans addition :

Zinc avant l'expérience, 10^{gr},091; perte, 1^{gr},527.

Seconde expérience. — Zinc et acide sulfurique additionné de sulfate d'argent, 15 gouttes :

Zinc avant l'expérience, 10^{gr},278; perte, 5^{gr},527.

Ainsi, l'accélération produite par le sulfate d'argent a dû s'exprimer par 2, 4 pour une durée de dix minutes, et par 4, 6 pour une durée d'une heure.

Les solutions salines de cobalt, de nickel, d'étain, de cadmium, de chrome, de plomb, d'antimoine et de bismuth accélèrent aussi le dégagement d'hydrogène; mais leur influence n'a pas été mesurée, comme pour les solutions précédentes qui ont semblé offrir les exemples les plus frappants d'accélération lente ou rapide.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes de bichlorure de mercure à l'acide sulfurique affaibli, le zinc se recouvre d'une couche d'amalgame et se trouve ainsi préservé d'une façon très-remarquable. C'est un fait bien connu qui a déjà été utilement appliqué à la construction de certaines piles électriques.

On peut apprécier cette influence préservatrice par l'expérience suivante : 20gr,978 de zinc métallique ont été abandonnés pendant soixante-dix heures au contact d'une quantité d'acide sulfurique au dixième, suffisante pour dissoudre tout le métal en une heure et demie environ. Mais avant de mettre le métal en présence de l'acide, ce dernier reçut quelques gouttes de bichlorure de mercure. La perte du zinc laminé n'a été, au bout des soixante-dix heures, que de 0gr,343.

On voit qu'une petite quantité de mercure agit dans un sens diamétralement opposé à une petite quantité de platine ou d'arsenic. Ces oppositions se multiplieront et deviendront plus frappantes lorsqu'une même solution saline, ajoutée en proportion également minime, se montrera préservatrice avec le fer, après avoir centuplé la dissolution du zinc.

Il était intéressant de se demander si, en faisant varier la proportion des petites quantités, on modifierait leur influence. Voici à ce sujet le résultat de deux expériences comparatives.

Première expérience. — Acide sulfurique au douzième, additionné de 1 goutte de bichlorure de platine :

Poids du zinc avant l'expérience, 10gr,379; perte, 1gr,848.

Seconde expérience. — Acide sulfurique au douzième, additionné de 10 gouttes de bichlorure de platine :

Poids du zinc avant l'expérience, 10gr,257; perte, 3gr,871.

La durée de chaque expérience a été de cinq minutes.

La quantité de bichlorure de platine, en devenant dix fois plus grande, a produit une action à peu près deux fois plus énergique. La proportion des petites quantités n'est donc pas indifférente; elle le deviendrait sans doute au delà de certaines limites, ou bien se subordonnerait à d'autres influences.

Quant à la persistance de l'action exercée par les petites quantités, on peut en prendre une idée par les expériences qui suivent :

1° Trois quantités de zinc sensiblement égales en poids sont plongées séparément dans l'acide sulfurique au douzième; puis elles sont retirées, la première après cinq minutes, la deuxième après dix minutes, la troisième après quinze minutes;

2° Trois quantités de zinc sensiblement égales aux précédentes

sont plongées dans l'acide sulfurique au douzième, additionné de 4 gouttes de bichlorure de platine; elles sont ensuite retirées de l'acide aux mêmes intervalles que les précédentes.

Première série. — Zinc et acide sulfurique au douzième :

Zinc avant l'expérience,	15gr,104;	perte en cinq mtes.,	0gr,025.
— —	15, 041;	perte en dix mtes.,	0, 058.
— —	15, 215;	perte en quinze mtes.,	0, 120.

Seconde série. — Zinc et acide sulfurique au douzième, additionné de 4 gouttes de bichlorure de platine :

Zinc avant l'expérience,	15gr,352;	perte après cinq mtes.,	0gr,653.
— —	15, 326;	perte après dix mtes.,	6, 325.
— —	15, 237;	perte ap. quinze mtes.,	7, 206.

L'action de l'acide sulfurique affaibli sur le zinc est très-rapidement croissante; il n'en est plus de même lorsque l'acide sulfurique contient quelques traces de bichlorure de platine. Aussi est-on loin de trouver, à la suite d'une addition de bichlorure de platine, des différences très-considérables lorsqu'on n'examine plus l'action initiale. Si l'on comparait, par exemple, le temps nécessaire à une dissolution complète, on trouverait que le bichlorure de platine rend seulement la dissolution cinq ou six fois plus rapide.

La concentration de l'acide est encore un point important à considérer. Un acide sulfurique au dixième présenterait des effets moins caractéristiques; une concentration plus grande les effacerait de plus en plus.

Zinc au contact de quelques acides. — Les acides minéraux et organiques subissent, comme l'acide sulfurique, l'influence des petites quantités métalliques; mais cette influence varie avec chaque acide. On peut apprécier ces différences par les nombres fournis au sujet de l'acide chlorhydrique. Pour les autres acides, M. Millon se borne à des indications générales.

L'acide chlorhydrique doit être très-affaibli pour que l'addition des petites quantités influe fortement sur les résultats de son action.

Pour un volume d'acide chlorhydrique pur et concentré il ne faut pas moins de 40 volumes d'eau.

L'expérience a été disposée comme pour l'acide sulfurique affaibli; le contact de l'acide et du zinc a duré une heure.

En exprimant l'action de l'acide pur par..... 1
celle du même acide additionné de bichlorure de platine doit s'exprimer par..... 43
avec addition d'acide arsénieux, par 38
et avec addition d'émétique, par..... 35

Ainsi, le bichlorure de platine est loin de produire une accélération aussi forte qu'avec l'acide sulfurique, et l'émétique, qui, avec ce dernier acide, agissait cinq fois moins que le bichlorure de platine, possède une influence presque égale en présence de l'acide chlorhydrique.

Une solution faible ou concentrée d'acide oxalique pur ne convertit pas le zinc en oxalate, même à l'aide de l'ébullition. La moindre trace de bichlorure de platine intervient-elle, tout le métal est transformé, même à froid, bien que l'oxalate de zinc soit insoluble.

Le bichlorure de platine agit seul ici d'une manière bien prononcée; le sulfate de cuivre, l'acide arsénieux, etc., semblent sans influence.

L'acide acétique radical, étendu de 1 volume d'eau, attaque faiblement le zinc métallique, mais une seule goutte de bichlorure de platine communique à la réaction une intensité des plus remarquables. En comparant les quantités de zinc dissoutes, on en trouve deux cents fois plus du côté du bichlorure de platine. Le bichlorure de mercure n'exerce au contraire aucune influence préservatrice avec cet acide faible. L'acide arsénieux ne développe son action qu'après un temps fort long. Le sulfate de cuivre et l'émétique accélèrent, mais beaucoup moins que le sel de platine.

L'acide butyrique affaibli se comporte comme l'acide acétique.

L'acide citrique est très-propre à fournir un exemple d'accélération comparative; il faut le dissoudre dans cinq ou six fois son poids d'eau, son action est alors très-faible; mais le bichlorure de platine, le sulfate de cuivre et l'acide arsénieux déterminent un dégagement d'hydrogène très-abondant. Le sulfate d'argent ne possède aucune influence appréciable, le bichlorure de mercure préserve très-bien le métal.

L'acide tartrique, dissous dans sept ou huit fois son poids d'eau, présente des phénomènes analogues à ceux de l'acide citrique. Il faut excepter seulement le sulfate d'argent qui accélère notablement la conversion du zinc en tartrate.

L'acide racémique rentre aussi dans la catégorie des deux acides précédents, et se confond avec l'acide tartrique. Le sulfate d'argent accélère aussi la formation du racémate, mais l'acide arsénieux n'agit qu'avec beaucoup de lenteur.

Zinc au contact de l'eau distillée et des solutions salines.

L'action si énergique de plusieurs acides sur le zinc à la faveur de quelques gouttes d'une solution métallique, se retrouve encore lorsqu'on remplace ces acides par diverses solutions salines.

Les chlorures de potassium et de sodium, les sulfates de soude, de potasse et de magnésie en solution dans l'eau, les lessives alcalines de soude, de potasse et d'ammoniaque sont dans ce cas. Il suffit d'ajouter à ces dissolutions quelques gouttes de bichlorure de platine pour que la grenaille de zinc y détermine, même à froid, un dégagement d'hydrogène très-sensible ; à la température de l'eau bouillante le gaz se forme très-abondamment.

L'eau de mer, l'eau de rivière, l'eau distillée elle-même, sont décomposées par le zinc sous l'influence de petites quantités métalliques. L'eau distillée fournit moins d'hydrogène que celle qui renferme des principes salins. Ce dégagement est instantané, mais il se continue longtemps. Un petit flacon de huit onces garni de grenaille de zinc fut rempli avec de l'eau distillée qui avait reçu six gouttes de bichlorure de platine, l'hydrogène se produisit aussitôt, il s'en forma 300 centimètres cubes dans l'espace de vingt-quatre heures. Le second et le troisième jour, le dégagement fut à peu près le même ; au bout de huit jours il ne se forma plus que 200 centimètres cubes environ dans le même espace de temps ; mais au bout de vingt jours la production du gaz continuait encore. Il faut ajouter que le bichlorure de platine et le sulfate de cuivre sont les seuls sels métalliques qui, ajoutés à l'eau distillée, en provoquent la décomposition par le zinc.

L'acide arsénieux, l'émétique, le sulfate d'argent, ne produisent pas une seule bulle d'hydrogène. Le bichlorure de platine agit lui-même beaucoup plus énergiquement que le sulfate de cuivre ; et de toutes les solutions salines, celle qui renferme du sulfate de soude donne le dégagement d'hydrogène le plus abondant.

La lumière concourt certainement à la marche des phénomènes qui viennent d'être indiqués. C'est surtout dans les actions lentes, avec des dissolutions salines, que cette influence se constate. En évitant

la lumière on ralentit le dégagement d'hydrogène d'une manière générale. Mais, dans certains cas, ce ralentissement de l'action offre un caractère tout particulier. Ainsi, qu'on prenne deux flacons de même dimension, dont l'un est abrité de la lumière par des enveloppes de papier noir et d'étain laminé, tandis que l'autre reçoit la lumière directe du ciel; qu'on introduise dans chacun d'eux une égale quantité de zinc laminé et de dissolution saturée de sel marin avec addition de bichlorure de platine, on observera d'abord un dégagement plus rapide dans le flacon enveloppé; mais tout à coup l'hydrogène cesse de se produire de ce côté, et, au bout de quelques heures, on enlève inutilement les enveloppes, l'hydrogène ne se forme plus. Du côté opposé le dégagement, beaucoup plus lent dans le principe, se continue sans interruption, et peut durer plusieurs mois. Il est inutile d'ajouter que, dès le commencement de l'expérience, les deux flacons plongent dans une même capsule remplie d'eau.

Lorsque le zinc rencontre dans les solutions acides ou salines, ou même dans l'eau pure, la quantité de sel métallique qu'on y ajoute, on reconnaît sans peine que le métal de cette petite quantité est précipité à la surface du zinc. Ainsi ce dernier métal se recouvre d'une couche noire, si c'est le bichlorure de platine qui agit, et le sulfate de cuivre dépose à sa surface une couche de cuivre rouge. Peut-être n'est-ce pas toujours une simple précipitation métallique qui se fait; mais c'est au moins le cas le plus ordinaire. Comme il se forme alors une petite quantité de chlorure, ou de tout autre sel de zinc, correspondant à la petite quantité de bichlorure de platine ou de tout autre sel employé, on se demande si le sel ainsi formé participe aux réactions précédentes. Si cette influence se fait sentir, elle est au moins bien faible. On peut, en effet, après la précipitation du platine, ou de tout autre métal, laver exactement les lames de zinc, et remplacer ensuite la solution primitive, saline ou acide, par une solution semblable dans laquelle le sel de zinc résultant de la précipitation ne peut plus se former. Le dégagement d'hydrogène continue comme avant le changement de la dissolution.

Fer et étain.

Le fer et l'étain ont été soumis à des épreuves analogues à celles du zinc. L'acide sulfurique au douzième dissout assez rapidement la tournure de fer. Quelques gouttes de bichlorure de platine commu-

niquent à cette action une intensité extrême. L'acide arsénieux, au contraire, arrête toute action de l'acide sulfurique sur le fer. Cette influence est assez prononcée pour que du fer métallique puisse se conserver un mois entier, et sans doute plus longtemps encore, dans de l'acide sulfurique au douzième, qui le dissoudrait assez facilement. Lorsque le fer est bien décapé, il suffit de quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide arsénieux, pour le préserver de l'acide; il conserve en même temps un reflet métallique dont la teinte devient seulement assez foncée.

L'émétique ralentit l'action de l'acide sulfurique sur le fer, mais ne l'arrête pas. Le bichlorure de mercure agit dans le même sens que l'émétique. Le sulfate de cuivre accélère fortement le dégagement d'hydrogène; le sulfate d'argent l'accélère aussi, mais d'une manière moins sensible.

L'acide chlorhydrique reçoit des petites quantités métalliques la même influence que l'acide sulfurique affaibli; on peut même observer ces réactions avec un acide chlorhydrique assez concentré; il suffit d'étendre l'acide pur et fumant de 2 ou 3 volumes d'eau.

Dans quelques cas, l'addition d'une petite quantité de sulfate de cuivre a suspendu, très-notablement, l'action de l'acide chlorhydrique. Le fer se recouvrait de cuivre métallique, et restait plusieurs heures sans fournir de l'hydrogène. Mais il n'en a pas toujours été ainsi, sans qu'il ait été possible de reconnaître si cette différence tenait à l'acide chlorhydrique ou au fer.

L'acide acétique radical affaibli, ou bien l'acide du commerce, provenant de la distillation du bois, n'agissent que très-lentement sur le fer. Le bichlorure de platine rend le dégagement plus sensible; les autres solutions métalliques semblent indifférentes. L'acide arsénieux arrête toute réaction, ainsi qu'il le fait avec les deux acides précédents.

Les acides tartrique et racémique se confondent dans toutes les influences qu'ils subissent : dégagement plus abondant avec le bichlorure de platine; obstacle à la réaction avec l'acide arsénieux; indifférence à peu près complète de la part des autres solutions métalliques.

Lorsque l'acide oxalique a reçu quelques gouttes de bichlorure de platine, le fer se recouvre, comme dans les cas précédents, d'une couche noire de platine; mais, au lieu de s'altérer plus rapidement, le fer se conserve exactement, comme si l'on eût ajouté de

l'acide arsénieux, qui ne cesse pas d'exercer ici son influence préservatrice.

Le bioxalate et le quadroxalate de potasse, additionnés d'une petite quantité de bichlorure de platine, se comportent comme l'acide oxalique à l'égard du fer. Cette exception, présentée par l'acide oxalique et ses composés, est la seule qui se soit rencontrée dans l'influence du bichlorure de platine sur le fer et sur tous les autres métaux.

Les solutions salines et l'eau distillée peuvent produire de l'hydrogène avec le fer lorsqu'on fait intervenir une petite quantité de bichlorure de platine; mais ces actions sont lentes, et beaucoup moins faciles à observer sur le fer que sur le zinc.

L'acide nitrique reçoit une influence fort curieuse de la présence du bichlorure de platine, lorsqu'il agit sur le fer métallique. Que l'on verse, en effet, de l'acide nitrique à 4 équivalents d'eau et demi, étendu de 2 ou 3 volumes d'eau sur du fer en tournure, et aussitôt le métal se dissoudra en dégageant des vapeurs nitreuses abondantes et en produisant un persel de fer. Mais qu'on ajoute au même acide, semblablement affaibli, une goutte de bichlorure de platine, et alors le fer, en se dissolvant, cessera de produire des vapeurs nitreuses, c'est de l'hydrogène qui se dégagera; il se formera en même temps un protonitrate de fer et du nitrate d'ammoniaque. Ainsi les petites quantités métalliques n'ont pas seulement la puissance de modérer, d'accélérer ou d'anéantir les réactions chimiques, elles peuvent encore changer la nature des produits qui en résultent.

Étain. — C'est avec de l'acide chlorhydrique que l'étain présente le phénomène des petites quantités le plus net et le plus saillant. Comme cette réaction donne précisément naissance au protochlorure d'étain, dont l'industrie fait une consommation assez forte, l'influence des petites quantités trouve ici une application immédiate et d'une extrême simplicité.

Dans les expériences qui vont être indiquées, l'étain pris dans le commerce était en grenaille ou laminé.

L'acide employé a été tantôt l'acide du commerce, tantôt l'acide chlorhydrique pur fumant étendu d'un volume d'eau.

C'est au bichlorure de platine et à l'émétique que revient l'influence la plus marquée sur la dissolution de l'étain. L'acide arsénieux et les autres solutions métalliques ne possèdent aucune influence notable.

De l'étain laminé a été mis en contact de l'acide chlorhydrique pur et fumant étendu de son volume d'eau, à la température de + 21 degrés. L'étain a été pesé avant et après la réaction.

Première expérience. — Acide chlorhydrique pur sans addition.

Étain, avant l'expérience, 19^{gr},672, perte 0^{gr},562.

Deuxième expérience. — Acide chlorhydrique, additionné de 15 gouttes d'une solution saturée d'émétique.

Étain, avant l'expérience, 19^{gr},841, perte 6^{gr},296.

Troisième expérience. — Acide chlorhydrique, additionné de 15 gouttes d'une solution de bichlorure de platine.

Étain, avant l'expérience, 18^{gr},974, perte 7^{gr},495.

En exprimant l'action de l'acide chlorhydrique pur sur l'étain par 1, l'action du même acide additionné d'une petite quantité d'émétique pourra s'exprimer par 11 et par 13 pour une addition de bichlorure de platine.

Lorsqu'on opère à la température de l'eau bouillante, la différence entre le platine et l'antimoine est à l'avantage de ce dernier, et l'on trouve que l'émétique rend, à ce degré de chaleur, l'action de l'acide chlorhydrique cinq fois plus rapide, tandis que le bichlorure de platine la porte seulement au triple.

L'influence des petites quantités métalliques est encore plus prononcée lorsqu'on emploie l'étain en grenaille et qu'on verse sur lui l'acide chlorhydrique du commerce.

100 grammes de grenaille d'étain ont été dissous en vingt minutes par 500 grammes d'acide chlorhydrique du commerce chauffé à + 100 degrés, et additionnés de 40 gouttes d'une solution saturée d'émétique.

Le même acide, placé dans les mêmes conditions, mais sans addition aucune, et versé sur 100 grammes d'étain en grenaille, n'en a dissous que 90 grammes dans l'espace de trois heures.

Ainsi, avec quelques millionièmes d'antimoine l'acide chlorhydrique a dissous une plus grande quantité d'étain dans un espace de temps neuf fois moindre.

Quand on compare l'action de l'acide bouillant à celle de l'acide

froid, mais additionné d'émétique, on trouve que ce dernier agit presque aussi rapidement; de sorte que, dans la fabrication du protochlorure d'étain, on pourra sans doute remplacer la chaleur par une quantité minime d'émétique ou de tout autre sel d'antimoine; ou bien encore, à la faveur de la même addition, l'opération deviendra huit ou dix fois plus prompte. Si l'on se rappelle que l'usage des vases de verre est nécessaire à la préparation du protochlorure d'étain, on comprendra tout l'intérêt du fabricant à éloigner l'emploi de la chaleur, ou à abréger la durée de l'opération.

Les phénomènes présentés par l'acide sulfurique, plus ou moins dilué, ne paraissent dignes d'aucun intérêt.

Plomb, cuivre et antimoine.

Il était curieux de découvrir jusqu'où s'étendrait cette influence des petites quantités métalliques : devait-elle amener la décomposition de l'eau par certains métaux, qui, dans les circonstances ordinaires, ne dégagent point d'hydrogène en présence des acides les plus énergiques? M. Millon a soumis à cette épreuve le plomb, le cuivre, l'antimoine, le bismuth, l'argent et le mercure. Il n'a pas tardé à reconnaître que la grenaille de plomb dégageait de l'hydrogène assez abondamment, lorsqu'on versait sur elle de l'acide chlorhydrique concentré. L'addition du bichlorure de platine communique une grande énergie à la réaction et provoque un dégagement d'hydrogène, même avec l'acide chlorhydrique affaibli, qui n'agit pas autrement.

Le bismuth, l'argent et le mercure ne décomposent l'eau dans aucun cas; mais le cuivre à froid et l'antimoine à chaud fournissent de l'hydrogène au contact de l'acide chlorhydrique, additionné d'une petite quantité de bichlorure de platine. Avec le cuivre, cette décomposition est assez vive. On peut affaiblir l'acide chlorhydrique par 1 ou 2 volumes d'eau, sans que l'hydrogène cesse de se produire. En chauffant un peu, le gaz se produit aussi rapidement qu'avec le zinc et l'acide sulfurique affaibli. Le cuivre en grenaille suffit, dans tous les cas, pour produire la réaction.

L'antimoine donne aussi de l'hydrogène avec l'acide chlorhydrique, qui renferme une quantité minime de bichlorure de platine; mais on ne retire qu'une très-petite quantité de gaz, et encore faut-il maintenir l'acide à l'ébullition.

Ainsi deux métaux, le cuivre et le platine, agissent, par leur con-

cours, dans des circonstances où ils sont inertes, si on les prend isolément. L'un et l'autre sont impropres à décomposer l'eau sous l'influence des acides; mais il suffit d'ajouter le plus indifférent des deux pour que cette décomposition apparaisse.

L'étude des effets chimiques dus aux petites quantités a déjà permis à M. Millon de constater plusieurs fois que deux affinités faibles, insensibles, déterminent des effets énergiques au moment où elles s'unissent. L'acide nitrique, mêlé à l'acide nitreux, s'exalte dans ses propriétés oxydantes; l'acide iodique brûle les substances alimentaires dès que la force comburante de l'iode lui vient en aide. Le cuivre et le platine, par une action conjointe, décomposent l'eau.

Ne faudrait-il pas rechercher dans les corps, à côté de l'affinité chimique qui éclate par des effets directs, une affinité secondaire très-petite, qui, pour arriver à une réaction sensible, appellerait le concours d'une autre affinité dirigée dans le même sens? On devine tout l'intérêt qui s'attacherait à l'observation et à la découverte de ce parallélisme de l'affinité, puisqu'il ferait sortir des principes chimiques mis en réaction, des résultats qu'on est loin d'en attendre. Au moins peut-on et doit-on dire, pour le moment, qu'il ne suffirait plus de s'inquiéter de deux termes antagonistes dans les actions chimiques. Il faut compter souvent, en un phénomène chimique, avec trois termes et peut-être avec un plus grand nombre encore : quant aux circonstances physiques, on sait qu'il n'en faut négliger aucune.

45. — Observations sur la décomposition de l'eau par les métaux, sous l'influence des petites quantités métalliques ; par M. Barreswil (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 292).

M. Barreswil s'est occupé de rechercher l'explication des expériences de M. Millon; il est convaincu qu'il en a saisi la cause, et chacun, assure-t-il, l'aura trouvée comme lui. Il se forme, à son avis, *un couple voltaïque* dépendant lui-même dans ses effets d'un *vernis métallique* perméable ou non perméable.

Il est fâcheux que M. Barreswil ait tant tardé à faire connaître les idées qu'il possède sur *les couples voltaïques* et sur les *vernis métalliques*. Cela est d'autant plus regrettable, que M. Barreswil assure que son explication est très-simple, et qu'à l'aide de ces

mêmes idées, les résultats des expériences de M. Millon pouvaient être prévus. M. Millon s'était contenté de dire :

« Lorsque le zinc rencontre dans les solutions acides ou salines, « ou même dans l'eau pure, la petite quantité de sel métallique « qu'on y ajoute, on reconnaît sans peine que le métal de cette « petite quantité est précipité à la surface du zinc; ainsi ce dernier « métal se recouvre d'une couche noire si c'est le bichlorure de « platine qui agit, et le sulfate de cuivre dépose à sa surface une « couche de cuivre rouge. Peut-être n'est-ce pas toujours une sim- « ple précipitation métallique qui se fait, etc. »

On voit combien M. Barreswil aime à approfondir les sujets; il découvre un vernis métallique poreux ou non poreux, où M. Millon indique une couche métallique.

Si M. Barreswil eût apporté plus tôt le secours de ses idées scientifiques, M. Millon n'eût sans doute pas prévu les résultats de ses expériences, mais il aurait encore cru intéressant de les faire connaître.

En résumé, bien que la note de M. Barreswil nous ait semblé entièrement dénuée de l'intelligence des phénomènes qu'elle discute, il suffit qu'elle soit personnelle à l'un de nous pour que nous la reproduisions.

« Dans la séance du 7 juillet dernier, M. Millon a communiqué à l'Académie des expériences nombreuses qu'il a faites sur la décomposition de l'eau par les métaux, en présence de quantités très-petites de dissolutions métalliques.

« Si je ne me trompe, l'explication des expériences de M. Millon est très-simple, et chacun l'aura sans doute trouvée comme moi; si j'ose la soumettre au jugement de l'Académie, c'est que j'ai cherché à l'appuyer par quelques expériences.

« On peut admettre, je pense, que si le zinc, l'étain et le plomb sont attaqués par l'acide chlorhydrique avec une énergie plus grande sous l'influence de quelques gouttes d'un sel de platine, que sans cette influence, c'est que le métal précipité (le platine) au contact du métal précipitant constitue un véritable élément voltaïque. En effet, si au lieu de platine en solution on se sert d'un fil de platine avec lequel on touche le métal à dissoudre, on obtient un semblable résultat.

« Si l'acide arsénieux accélère, comme tout le monde le sait, la décomposition de l'eau par le zinc (phénomène analogue au précé-

dent), tandis qu'il entrave l'action des acides sur le fer, cette anomalie apparente tient à ce que le dépôt formé sur le zinc est poreux, tandis que celui qui recouvre le fer est imperméable comme une dorure; la preuve en est, que si l'on gratte une surface de fer ainsi arséniqué, et si on le remet dans le même acide qui refusait de l'attaquer, la réaction devient plus vive qu'elle n'est sur le même fer entièrement décapé.

« Cette enveloppe protectrice ne doit pas certainement être métallique, il suffit qu'elle soit adhérente, imperméable et insoluble dans le bain. Ainsi, c'est parce qu'il se recouvre d'une enveloppe insoluble de nitrate de chaux que le marbre ne se dissout pas dans l'acide nitrique concentré.

« En résumé, les résultats des expériences de M. Millon pouvaient être prévus, et trouver une explication très-simple sans recourir à aucune force nouvelle.

« Les dissolutions métalliques que ce chimiste emploie pour hâter ou détruire l'action des acides sur les métaux, n'agissent qu'en raison même des dépôts métalliques auxquels elles donnent lieu. Quand ce dépôt est poreux ou présente des solutions de continuité, la décomposition de l'eau est activée par le fait du conctact des deux métaux qui forment un *couple voltaïque;* lorsqu'au contraire le métal précipité, *qui ne décompose pas l'eau,* forme un vernis adhérent imperméable, et ne présente pas de solution de continuité, le métal précipitant ne se trouve plus en contact avec les acides, et conséquemment toute action chimique devient impossible. »

46. — Action de l'acide nitrique sur les chlorures et iodures métalliques; par M. Schlesinger (*Repertorium für die pharmacie,* t. XXXV, p. 74).

L'auteur a reconnu d'une manière générale que l'acide nitrique, employé en quantité suffisante et à un degré de concentration convenable, décompose les chlorures et iodures métalliques et les convertit en nitrates.

Le chlorure et l'iodure de plomb, les chlorures et iodures de cuivre, de bismuth, de baryum, de strontium, de sodium et de potassium, sont dans ce cas. Le chlorure d'argent résiste; son iodure présente une exception intéressante; il se convertit en iodate au contact de l'acide nitrique fumant.

Les deux chlorures de mercure, mais surtout le protoiodure et

le biiodure du même métal, se comportent d'une manière particulière. L'acide nitrique d'une densité de 1,30 est sans action sur le bichlorure ; l'acide nitrique fumant n'agit qu'autant qu'on fait bouillir l'acide sur le sublimé, en évaporant jusqu'à siccité ; encore faut-il réitérer l'action, qui se borne toujours à une très-petite quantité de sel mercuriel. L'acide nitrique de 1,30 n'a pas d'action sur le calomel, et ses effets sont encore peu prononcés lorsqu'on chauffe à l'ébullition ; mais en employant l'acide nitrique fumant on engage facilement une action vive qui s'accompagne d'un dégagement abondant d'acide nitreux ; il se fait un mélange de nitrate de bioxyde et de bichlorure.

Le protoiodure de mercure traité à chaud par un grand excès d'acide nitrique à 1,30, devient successivement d'un vert jaune, d'un jaune orange et d'un rouge écarlate : par le refroidissement, se séparent des cristaux brillants, d'un rouge vif, qui consistent en periodure de mercure. Le liquide décanté et évaporé donne des tablettes incolores que l'eau décompose en leur communiquant une teinte écarlate ; c'est une combinaison de nitrate de bioxyde de mercure et de biiodure. Cette combinaison a déjà été décrite par M. Liebig, qui l'obtient en ajoutant de l'iodure de potassium à du nitrate de bioxyde de mercure en excès.

Le même composé se forme lorsqu'on fait bouillir le nitrate de bioxyde sur le biiodure de mercure.

L'acide nitrique de 1,30 dissout à chaud une quantité notable de biiodure de mercure ; le sel se dépose inaltéré par le refroidissement ; mais lorsqu'on emploie l'acide nitrique fumant de 1,46, on obtient, à chaud, une réaction très-vive. Il se dégage des vapeurs d'iode ; l'iodure devient d'un brun chocolat, d'un rouge rose, enfin blanc, et reste insoluble. Ce composé insoluble blanc est décomposé par l'acide hydrochlorique en chlorure d'iode et perchlorure de mercure ; chauffé à $+ 100°$, il fond ; à une chaleur plus forte il donne des vapeurs d'iode et du biiodure de mercure. L'auteur croit pouvoir conclure de ses recherches que ce composé blanc est un triiodure de mercure HgI^3.

M. Hunt (*Philosophical Magazine*, janv. 1838) a déjà indiqué un iodure de mercure de même composition HgI^3, qui se formerait en précipitant de l'iodure de potassium ioduré par du bichlorure de mercure. Le composé de M. Hunt est très-instable, d'une couleur pourpre au moment où il se forme ; mais volatil dans un tube scellé

qu'on a rempli d'éther ou d'acide carbonique. Dans ce dernier cas, le triiodure volatilisé aurait une couleur d'ambre foncé. Mais les recherches de M. Schlesinger et celles de M. Hunt sont loin d'établir d'une manière certaine l'existence d'un iodure de mercure renfermant trois équivalents d'iode. Ces diverses réactions n'en sont pas moins dignes d'être observées avec soin.

47. — Recherches sur les acides métalliques; par M. Ed. Frémy (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e *série*, t. XII, p. 457).

Ce travail de M. Frémy fait suite à des recherches antérieurement publiées sur plusieurs acides et oxydes métalliques (*Annuaire de chimie*, 1845, p. 112); il comprend ici plusieurs combinaisons oxygénées de l'étain, du plomb, du bismuth et de l'antimoine.

Étain. — Le protoxyde d'étain n'est soluble dans une dissolution de potasse étendue que lorsqu'il est hydraté; dans toutes les circonstances où le protoxyde d'étain, en dissolution dans un alcali, peut se déshydrater, il abandonne l'alcali et se précipite.

L'oxyde d'étain hydraté peut perdre son eau, en présence d'une dissolution de potasse; si on fait bouillir, en effet, de l'hydrate de protoxyde d'étain avec une dissolution de potasse très-faible, après quelques minutes d'ébullition, on voit l'hydrate se transformer en petits cristaux noirs et brillants d'oxyde anhydre. La déshydratation a lieu aussi dans l'eau bouillante, mais elle exige plus de temps.

La chaleur n'est pas indispensable pour opérer la déshydratation de l'oxyde d'étain par un alcali; car si on met sous le récipient d'une machine pneumatiqne de l'hydrate d'oxyde d'étain en contact avec une dissolution de potasse, lorsque la potasse est suffisamment concentrée, l'oxyde devient immédiatement anhydre.

Il est impossible d'évaporer, même dans le vide, une dissolution de protoxyde d'étain dans la potasse, sans voir à un certain point de la concentration la liqueur laisser déposer du protoxyde d'étain anhydre. Ces faits sont d'accord avec ceux que Berthollet fils a observés.

Les dissolutions de sulfate de soude, de chlorure de potassium, de chlorure de sodium, d'hydrochlorate d'ammoniaque, peuvent encore, sous l'influence de la chaleur, déshydrater rapidement l'oxyde d'étain.

Le protoxyde d'étain déshydraté dans ces circonstances ne se

présente pas toujours dans le même état; il peut être tantôt noir et cristallin, tantôt brun, et souvent rouge comme du minium.

Quand la déshydratation s'est faite très-rapidement, les cristaux ne sont pas volumineux; mais si elle a été lente, on obtient des cristaux durs et brillants d'oxyde d'étain anhydre, qui sont assez gros.

L'oxyde noir d'étain éprouve une transformation assez curieuse sous l'influence de la chaleur; si on le porte à une température d'environ 250 degrés, il décrépite, augmente considérablement de volume; ses cristaux sont projetés assez loin, et se transforment en une infinité de petites lames de couleur olive, et très-douces au toucher : pendant cette décrépitation, l'oxyde ne change pas de poids.

Si on fait bouillir de l'oxyde d'étain hydraté avec de l'ammoniaque, on obtient, comme l'a démontré M. Chevreul, un oxyde cristallisé en lames, couleur olive, et qui ressemble à l'oxyde provenant de la décrépitation de l'oxyde noir.

Quand on précipite une dissolution de protochlorure d'étain par l'ammoniaque en excès, et qu'on la porte à l'ébullition, on forme l'oxyde brun; mais si on prend une petite quantité de la liqueur qui contient à la fois de l'oxyde précipité, du sel ammoniac et de l'ammoniaque en excès, et qu'on l'évapore rapidement dans une petite capsule, le précipité brun se transforme en un corps d'un très-beau rouge de minium.

Si on opérait sur une grande quantité d'oxyde d'étain et de sel ammoniac, on n'obtiendrait que de l'oxyde noir. Dans cette expérience, on peut remplacer le sel ammoniac par des dissolutions de chlorure de sodium, de chlorure de potassium et d'autres sels solubles.

L'eau de chaux et l'eau de baryte agissent à peu près comme la potasse.

Acide stannique. — M. Frémy rappelle le travail tout récent de M. Moberg sur l'acide stannique; mais M. Moberg s'est surtout attaché à l'étude des stannates; M. Frémy insiste au contraire plus particulièrement sur les modifications de l'acide stannique découvertes, on le sait, par M. Berzelius, et déjà étudiées par M. Graham.

M. Frémy a desséché, dans un courant d'air et à la température ordinaire, l'acide stannique obtenu par l'acide nitrique; cet acide, ainsi traité, perd, par la calcination, 19,39 0/0 d'eau : lorsqu'il a été maintenu dans le vide, et chauffé jusqu'à 140° il ne perd que 7,4 0/0.

En représentant l'acide par Sn^3O^6, on trouve que le premier état d'hydratation correspond à $Sn^3O^6 + 6HO$ et le second état à $Sn^3O^6 + 2HO$.

M. Frémy appelle métastannique cet acide obtenu par l'acide nitrique, réservant le nom d'acide stannique pour la modification qui résulte de la décomposition du chloride d'étain par les alcalis.

Lorsqu'on dissout l'acide métastannique hydraté dans la potasse ou dans la soude, on obtient un sel qui, décomposé par un acide, laisse précipiter de l'acide métastannique gélatineux : sous cette dernière forme, il conserve encore quelques-uns de ses caractères : ainsi il se combine avec l'acide chlorhydrique, et forme un composé entièrement semblable à celui qu'on obtient, en traitant directement l'acide métastannique hydraté par de l'acide chlorhydrique.

Mais l'acide métastannique, précipité d'un sel de potasse ou de soude, diffère cependant de l'acide qui n'a pas été dissous dans un alcali : il est devenu soluble en toutes proportions dans l'ammoniaque, tandis que l'acide, avant sa dissolution dans les alcalis, était entièrement insoluble dans cet alcali ; ces deux modifications de l'acide métastannique diffèrent évidemment l'une de l'autre par une proportion d'eau ; car lorsqu'on dessèche à la température ordinaire l'acide métastannique, soluble dans l'ammoniaque, il ne tarde pas à perdre cette dernière propriété ; si on le fait bouillir quelque temps dans l'eau, il perd encore sa solubilité dans l'ammoniaque ; M. Frémy n'a pu parvenir à déterminer l'eau contenue dans l'acide gélatineux. Du reste, ces deux acides forment, avec les bases, des sels qui ont la même composition.

L'acide métastannique qu'on fait chauffer avec de l'acide sulfurique concentré s'y dissout en grande quantité et donne naissance à une combinaison très-soluble dans l'alcool et dans l'eau. La dissolution dans l'eau est décomposée par l'ébullition et laisse précipiter de l'acide métastannique hydraté $Sn^3O^6 + 6HO$.

La modification que l'on obtient par ce procédé est insoluble dans l'ammoniaque ; ainsi l'acide métastannique ne s'hydrate pas en se dissolvant dans les acides comme lorsqu'il se combine avec les bases.

M. Frémy a préparé le métastannate de potasse en dissolvant de l'acide métastannique dans une solution alcoolique de potasse ; cette dissolution concentrée a été précipitée par un excès d'alcool ; il

s'est fait un précipité gommeux et déliquescent qui a été lavé à l'alcool, desséché entre des doubles de papier joseph et porté dans le vide.

L'analyse de ce sel conduit à le représenter par :

$$Sn^3O^6, KO, 3HO.$$

En dissolvant ce sel dans une grande quantité d'eau et en précipitant par l'alcool la solution aqueuse, il se fait un précipité gélatineux qui peut perdre sa solubilité lorsqu'on le dessèche même à la température ordinaire.

M. Frémy voit dans ce dernier un métastannate acide, et lui assigne pour formule :

$$2Sn^3O^6 + KO + 5HO.$$

On peut obtenir avec la soude un sel analogue au métastannate acide de potasse; on opère avec la soude comme avec la potasse.

Les rapports de l'acide et de la soude sont les mêmes que dans le sel de potasse :

$$2Sn^3O^6 + NaO.$$

M. Frémy n'a pas cherché à déterminer la proportion d'eau.

Différents métastannates, analysés par l'auteur de ce travail, et notamment ceux d'ammoniaque, d'argent, de baryte et de strontiane, n'ont pas donné des résultats concordants.

Lorsqu'on calcine les métastannates alcalins, ils éprouvent une modification telle, que les lavages par l'eau décomposent le produit de la calcination et enlèvent la potasse à l'acide métastannique devenu insoluble. Il ne faudrait pas conclure de ce fait que la potasse demeure libre en présence de l'acide métastannique calciné. Il se produit, sans doute par la calcination, une combinaison d'acide stannique dont l'existence n'est pas compatible avec la présence de l'eau : c'est ainsi qu'on voit l'acétate de bioxyde de mercure se décomposer par l'eau en bioxyde de mercure et en acide acétique.

L'acide métastannique prend, au contact du protochlorure d'étain, une belle couleur jaune orangé. La liqueur devient acide, et si l'acide métastannique est en excès, il se forme un oxyde d'étain, de composition intermédiaire, qui n'avait point été signalé avant les recherches de M. Frémy.

Cet oxyde est jaune, insoluble dans l'eau ; desséché à + 140° dans un courant d'azote ou d'acide carbonique, il se déshydrate et devient d'un brun noir. Chauffé au contact de l'air, il se change en acide métastannique blanc. Il se dissout dans la potasse et la colore en jaune ; la dissolution se comporte comme un mélange de bioxyde et de protoxyde d'étain dans la potasse.

L'oxyde hydraté se représente par Sn^3O^6, SnO, 3HO ; il devient anhydre à + 140°.

L'oxyde intermédiaire découvert par M. Fuchs est presque blanc et renferme Sn^2O^3.

Acide stannique. — M. Frémy traite le chloride d'étain par du carbonate de chaux ou de baryte : l'acide se précipite sous forme gélatineuse ; on le lave assez rapidement sur un filtre. Il est immédiatement soluble dans l'acide hydrochlorique, avec lequel il régénère le chloride d'étain.

Il est soluble dans l'acide sulfurique, même étendu ; mais cette dissolution se décompose par l'ébullition, et laisse déposer tout l'acide stannique.

Cet acide, abandonné dans l'air sec, jusqu'à ce que son poids fût invariable, a perdu 22,5 0/0 d'eau, ce qui se trouve en rapport avec la composition suivante Sn^3O^6+7HO.

Desséché dans le vide, ou bien chauffé à +140°, cet acide se transforme en acide métastannique à 2 équivalents d'eau Sn^3O^6+2HO.

Il donne avec le protochlorure d'étain un produit jaune qui rappelle l'oxyde intermédiaire indiqué plus haut. Il est insoluble dans l'ammoniaque, lorsqu'il a été desséché ; mais il se dissout au moment de sa précipitation. Il se dissout à froid dans la soude et la potasse caustiques.

Les métastannates de potasse et de soude sont toujours gélatineux et incristallisables, tandis que les stannates solubles cristallisent très-facilement.

On obtient le stannate de potasse en dissolvant dans la potasse l'acide stannique qui provient de la décomposition du chloride d'étain par du carbonate de chaux ; il faut employer, dans ce cas, un excès de potasse ; on obtient alors, en faisant concentrer la liqueur, de très-beaux cristaux de stannate de potasse.

On peut encore préparer facilement du stannate de potasse en calcinant du métastannate de potasse avec un excès d'alcali.

On reconnaît que l'acide métastannique s'est transformé, dans

cette expérience, en acide stannique, en décomposant le sel par l'acide sulfurique; on précipite ainsi un acide gélatineux qui se dissout immédiatement dans l'acide chlorhydrique concentré en formant du chloride d'étain.

Le stannate de potasse est blanc, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; il cristallise en prismes rhomboédriques, obliques, transparents, qui n'attirent que très-lentement l'humidité de l'air; le stannate de potasse a une saveur caustique; sa réaction est très-alcaline. L'eau paraît le décomposer à la longue en potasse et en métastannate de potasse qui devient gélatineux; il est précipité de sa dissolution par presque tous les sels solubles; ainsi les sels ammoniacaux, les sels de soude, de potasse, forment dans les stannates un précipité gélatineux qui est insoluble dans l'eau; mais celle-ci tient en dissolution un autre sel, qui se dissout dans l'eau pure.

Le stannate de potasse a été analysé en précipitant l'acide stannique par l'acide sulfurique dans une liqueur bouillante, en pesant cet acide, puis en évaporant, calcinant et pesant le sulfate de potasse; ces analyses conduisent à la formule SnO^2, KO, 4HO.

Le stannate de soude se prépare comme le stannate de potasse, soit en dissolvant dans de la soude en excès de l'acide stannique, précipité du chloride d'étain par un carbonate insoluble, soit en calcinant au creuset d'argent de l'acide métastannique avec un excès de soude : on obtient, dans ce dernier cas, une masse cristalline qui se dissout entièrement dans l'eau; on peut facilement débarrasser ce sel de la soude en excès, avec laquelle il est toujours mélangé, en portant la liqueur à l'ébullition; le stannate de soude, qui est beaucoup moins soluble à chaud qu'à froid, se précipite. En dissolvant dans l'eau le stannate de soude ainsi obtenu, et en le faisant cristalliser lentement, on obtient de très-beaux cristaux de stannate de soude.

Ce sel est blanc, soluble dans l'eau, plus soluble à froid qu'à chaud; il cristallise en tables hexagonales, il est insoluble dans l'alcool, il a une réaction fortement alcaline; il ressemble pour ses autres propriétés au stannate de potasse.

Ce sel se représente par :

$$SnO^2, NaO + 4HO.$$

Les stannates de potasse et de soude, traités par les dissolutions

métalliques, donnent naissance à des précipités qui doivent être considérés comme des stannates insolubles correspondant aux sels solubles qui les ont formés.

Plomb.— M. Frémy a rappelé d'abord quelques faits qui rapprochent le protoxyde de plomb du protoxyde d'étain.

On sait que l'hydrate de protoxyde de plomb se dissout dans les dissolutions de potasse, de chaux, de soude et de baryte, et que, lorsqu'on évapore la liqueur, l'oxyde de plomb, semblable à l'oxyde d'étain, se précipite à l'état anhydre et cristallisé ; dans ce cas il est d'un brun olivâtre; lorsqu'on le calcine, il change de couleur comme l'oxyde d'étain, sans perdre de son poids, et devient d'un beau jaune.

Le frottement fait prendre à l'oxyde de plomb anhydre la couleur du massicot.

L'oxyde de plomb anhydre est soluble dans la potasse, mais c'est seulement une dissolution de l'oxyde dans la potasse qui se forme dans ce cas ; car, lorsqu'elle a été faite à chaud, elle laisse déposer, par le refroidissement, de l'oxyde de plomb anhydre qui, comme l'ont remarqué Klaproth et récemment MM. Mitscherlich et Calvert, présente souvent une belle coloration rose.

L'hydrate d'oxyde de plomb peut, comme l'oxyde d'étain hydraté, perdre son eau, sous l'influence des alcalis, sans entrer en dissolution ; c'est ainsi que lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate de protoxyde de plomb, avec une dissolution étendue de potasse, on ne tarde pas à voir le précipité blanc d'hydrate se transformer en cristaux d'oxyde de plomb anhydre; ainsi l'oxyde de plomb peut, comme l'oxyde d'étain, cristalliser sans entrer en dissolution.

Quant à l'ammoniaque, elle agit en déshydratant l'oxyde de plomb, ainsi que l'a prouvé M. Payen. Le protoxyde de plomb hydraté peut aussi se déshydrater sous l'influence des dissolutions alcalines.

Le *bioxyde de plomb* PbO^2, dont on soupçonnait déjà la combinaison avec le protoxyde de plomb dans le minium, a pu être combiné avec les alcalis, et donner de véritables plombates. Aussi M. Frémy emploie-t-il la dénomination d'acide plombique, pour désigner cette combinaison.

Il est impossible de former du plombate de potasse en faisant chauffer l'acide plombique avec une dissolution étendue de potasse, parce que ce sel n'est stable que dans une liqueur très-

alcaline. Pour le produire, on doit faire un mélange de potasse d'une petite quantité d'eau et d'acide plombique, l'introduire dans un creuset d'argent, et le faire bouillir quelque temps ; l'acide plombique disparaît et se combine avec la potasse. Si alors on reprend la masse par une faible proportion d'eau, et si l'on soumet la liqueur à une évaporation lente, elle abandonne de beaux cristaux transparents de plombate de potasse.

Ce sel est blanc, cristallise en rhomboèdres ; il est très-déliquescent ; il se dissout dans l'eau alcaline sans se décomposer, mais donne dans l'eau pure une liqueur brune, qui contient un biplombate de potasse et laisse déposer ensuite de l'acide plombique hydraté.

Soumis à l'influence d'une température élevée, il se décompose en perdant son eau, et dégage ensuite de l'oxygène : il a présenté la composition suivante :

$$PbO^2, KO, 3HO.$$

Le plombate de soude se produit comme celui de potasse, en chauffant, au creuset d'argent, l'acide plombique avec la soude ; seulement le plombate de soude est peu soluble dans l'eau ; lorsqu'on le traite par l'eau, il jaunit d'abord, et ne tarde pas à devenir entièrement brun.

On peut préparer les plombates insolubles avec facilité, en chauffant à l'air un mélange de protoxyde de plomb, et de la base que l'on veut faire entrer dans le sel.

C'est ainsi qu'on obtient facilement des plombates de chaux et de baryte, en calcinant des mélanges de litharge avec ces bases ; dans ce cas, la suroxydation du protoxyde de plomb est très-rapide.

Guidé par les expériences précédentes, M. Frémy est parvenu à produire du minium par la voie humide ; il a fait dissoudre de la litharge dans de la potasse concentrée, et a précipité cette liqueur par des plombates alcalins ; il s'est formé immédiatement un précipité jaune abondant de minium hydraté.

Ce corps, par une légère dessiccation, se transforme en minium anhydre d'un très-beau rouge. Le minium hydraté peut perdre son eau lorsqu'on le met dans une solution concentrée de potasse.

Tous les oxydes solubles dans la potasse peuvent former, avec le plombate de potasse, des plombates insolubles.

Bismuth. — Le protoxyde de bismuth ne se combine pas avec les

alcalis ; mais lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde de bismuth hydraté dans une dissolution alcaline, il ne tarde pas à perdre son eau et devient jaune ; si on le regarde à la loupe dans cet état, on reconnaît qu'il est cristallisé en petites aiguilles fines et brillantes.

Ainsi, l'oxyde de bismuth peut, comme les oxydes de zinc, de chrome, d'étain, se déshydrater sous l'influence d'une dissolution alcaline.

M. Jacquelain, en examinant l'action de la potasse sur le protoxyde de bismuth, avait obtenu une combinaison brune, qu'il considérait comme un bismuthate de potasse, et il avait reconnu que l'acide bismuthique a pour formule :

$$Bi^2O^4.$$

Mais il lui avait été impossible d'obtenir l'acide bismuthique à l'état de liberté ; car lorsqu'il essayait de retirer la potasse du bismuthate, en le traitant par un acide, l'acide bismuthique contenu dans le sel se décomposait immédiatement en sel de bismuth et en oxygène.

M. Frémy est parvenu à rendre l'acide bismuthique plus fixe, en calcinant plus longtemps le mélange de potasse et d'oxyde de bismuth qui donne naissance au bismuthate alcalin ; il fait bouillir ensuite ce dernier composé dans une eau alcaline, avant de la traiter par l'acide nitrique qui l'isole très-bien.

Ce corps est brun et ressemble à l'acide plombique ; il est insoluble dans l'eau, il se décompose, par la chaleur, en oxygène et en protoxyde de bismuth ; les acides concentrés forment, avec lui, des sels de protoxyde de bismuth et dégagent de l'oxygène. Il réagit sur l'acide chlorhydrique en produisant du chlore et du chlorure de bismuth. Il se dissout dans la potasse fondue, et forme une liqueur d'un brun très-foncé, qui est immédiatement décomposée par l'eau en bismuthate jaune de potasse insoluble.

L'analyse de l'acide bismuthique a été faite en déterminant la quantité d'oxygène qu'il dégage par la chaleur.

L'acide bismuthique dégage, par la chaleur, le quart d'oxygène qu'il contient, et en représentant le protoxyde de bismuth par la formule

$$Bi^2O^3,$$

l'acide bismuthique devient : Bi^2O^4.

Nous avons conservé ici la manière dont M. Frémy a envisagé la combinaison oxygénée de bismuth, qui se représente par Bi^2O^4; on verra plus loin, par les travaux de MM. Arppe et Heintz, qu'il existe un composé plus oxygéné, qui apporte des modifications très-notables au système des oxydes et acides formés par le bismuth.

Protoxyde d'antimoine.

Le protoxyde d'antimoine hydraté peut se combiner avec les bases; car, lorsqu'on précipite le protochlorure d'antimoine par un carbonate alcalin on obtient un précipité qui se dissout facilement dans les alcalis.

La dissolution du protoxyde d'antimoine dans les alcalis présente une grande analogie avec celle que forment les oxydes de plomb, d'étain et de chrome; elle se décompose dans les mêmes circonstances; si on l'évapore, même dans le vide, elle dépose des cristaux de protoxyde d'antimoine.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate de protoxyde d'antimoine avec une dissolution alcaline, il se déshydrate et se transforme, comme l'a prouvé M. Mitscherlich, en aiguilles cristallines de protoxyde d'antimoine.

Le protoxyde d'antimoine anhydre est soluble dans la potasse, comme le protoxyde de plomb, et peut y cristalliser. Lorsqu'on fait fondre, en effet, dans un creuset d'argent, un mélange de potasse et de protoxyde d'antimoine, celui-ci se dissout, et, par le refroidissement, cristallise en longues aiguilles blanches, qui contiennent de la potasse interposée, et qui se désagrègent lorsqu'on les traite par l'eau.

Si l'on calcine à l'air un mélange de potasse et de protoxyde d'antimoine, l'oxygène est absorbé rapidement, et le protoxyde d'antimoine se transforme en acide antimonique qui reste uni à la potasse.

M. Frémy est disposé à considérer l'acide antimonieux SbO^4 comme incapable de se combiner aux bases et de former des composés distincts de ceux que l'on obtient, tant avec l'oxyde d'antimoine qu'avec l'acide antimonique. En traitant l'acide antimonieux par de la potasse concentrée, il a obtenu une liqueur qui présentait tous les caractères d'un antimoniate et d'une dissolution alcaline de protoxyde d'antimoine. On sait que M. Mitscherlich était déjà parvenu à produire de l'émétique en faisant bouillir la crème de tartre au contact de l'acide antimonieux.

Antimoniates. — M. Berzelius avait fait connaître deux combinaisons d'acide antimonique et de potasse : M. Frémy en a découvert deux nouvelles, et s'est efforcé de caractériser les différentes formes sous lesquelles l'acide antimonique se combine avec la potasse.

Antimoniate de potasse insoluble; biantimoniate de M. Berzelius : $2SbO^5+KO$. Ce sel qui s'obtient, en attaquant l'antimoine métallique par le nitre, se forme surtout en grande quantité lorsqu'on ne chauffe pas à une forte température le mélange de nitre et d'antimoine; il est insoluble dans l'eau, mais il peut se dissoudre dans une solution bouillante de potasse concentrée; celle-ci le laisse déposer presque entièrement par son refroidissement. Ce qui reste dissous dans la lessive alcaline forme avec les sels de potasse solubles un précipité blanc et floconneux.

L'antimoniate de potasse gommeux, dont M. Berzelius a fait connaître la préparation et la composition, se représente par SbO^5,KO. Il se forme de préférence lorsque, dans le traitement de l'antimoine par le nitre, on calcine longtemps au rouge. Toute la masse solide peut devenir ainsi soluble dans l'eau. Cet antimoniate est entièrement soluble dans l'eau, mais il n'y cristallise pas et se présente toujours à l'état gommeux. Quelques sels solubles forment avec lui un précipité blanc, de ce nombre est le sel ammoniac. Il peut dissoudre facilement de l'antimoniate de potasse insoluble, et alors ce mélange d'antimoniate gommeux et d'antimoniate insoluble est précipité par tous les sels solubles. C'est ce dernier caractère que présente la liqueur que l'on obtient en traitant par l'eau le produit de l'action du nitre sur l'antimoine; elle contient en effet différents sels de potasse solubles, et principalement de l'antimoniate de potasse gommeux et de l'antimoniate insoluble.

Lorsqu'on verse dans un sel de soude une dissolution d'antimoniate de potasse gommeux, on obtient un précipité gélatineux qui correspond à l'antimoniate de potasse qui l'a formé.

Ce précipité est d'abord soluble dans l'eau; mais sa dissolution ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer de petits cristaux blancs, grenus, d'antimoniate de soude presque insoluble. Cette précipitation, comme celle du phosphate ammoniaco-magnésien, est favorisée par l'agitation.

Si l'on verse dans un sel de soude une dissolution étendue d'antimoniate de potasse gommeux, le sel de soude gélatineux correspondant au sel gommeux de potasse n'apparaît pas, parce qu'il trouve

assez d'eau pour se dissoudre ; et ce n'est qu'après un certain temps d'agitation qu'on voit l'antimoniate de soude cristallisé se précipiter et s'attacher fortement aux parois du verre.

On peut donc comprendre maintenant ce qui se passe lorsqu'on verse dans un sel de soude une dissolution d'antimoniate préparée en lavant l'antimoine diaphorétique.

Il se forme souvent un précipité blanc floconneux dû à l'antimoniate insoluble que le sel gommeux retient en dissolution ; le précipité gélatineux que l'on obtient dans des liqueurs concentrées est le sel de soude qui correspond au sel de potasse gommeux ; et enfin ce dernier sel disparaît dans l'eau pour se transformer ensuite en un antimoniate de soude cristallisé et insoluble.

Antimoniate de potasse déliquescent.

Lorsqu'on calcine au creuset d'argent de l'acide antimonique ou de l'antimoniate de potasse gommeux avec 3 parties de potasse, on obtient une masse entièrement soluble dans l'eau alcaline ; la liqueur, par l'évaporation lente, abandonne des cristaux mamelonnés d'un antimoniate de potasse déliquescent.

Ce sel se purifie difficilement, car il est décomposé par l'eau ; desséché rapidement entre des feuilles de papier joseph, et soumis à l'analyse, il a présenté la composition suivante :

$$SbO^5 + 2KO.$$

On voit que ce sel peut être considéré comme un antimoniate à 2 équivalents de base.

Lorsqu'on le fait bouillir pendant un certain temps dans l'eau et qu'on évapore sa dissolution, elle ne tarde pas à laisser déposer de l'antimoniate de potasse gommeux et retient en dissolution de l'alcali libre.

Si au contraire on traite le sel déliquescent par de l'eau froide, il est encore décomposé en potasse qui reste en dissolution ; mais au lieu de former, comme dans le cas précédent, de l'antimoniate gommeux, il se transforme en un nouveau sel que M. Frémy nomme *antimoniate grenu.* C'est ce dernier sel qui précipite la soude de sa dissolution.

Antimoniate de potasse grenu.

En résumant ici la préparation de ce sel on voit que pour l'ob-

tenir il faut traiter d'abord l'antimoine par le nitre pour former de l'antimoniate insoluble (3 parties de nitre pour 1 d'antimoine), laver ce sel à l'eau tiède pour enlever l'azotite et l'azotate de potasse, le dessécher et le calciner ensuite au creuset d'argent avec 3 parties de potasse. La calcination doit être poussée jusqu'au moment où la masse se dissout entièrement dans l'eau, la liqueur claire est soumise à une évaporation dans le vide, et laisse bientôt déposer des cristaux d'antimoniate déliquescent.

Ce dernier sel, par un lavage à l'eau froide, se transforme en antimoniate grenu.

Comme c'est l'évaporation dans le vide qui rend la préparation de ce réactif un peu longue, pour l'abréger on peut évaporer la liqueur à feu nu jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux d'antimoniate, qui, dans ce cas, est mélangé à du carbonate de potasse; un lavage enlève ce dernier sel.

L'antimoniate grenu jouit des propriétés suivantes : il est blanc, il n'est pas déliquescent, l'eau froide le dissout lentement; il a présenté pour composition :

$$SbO^5, KO, 7HO.$$

On voit donc que ce sel contient la même quantité de base et d'acide que l'antimoniate de potasse gommeux, et cependant ces deux sels diffèrent par plusieurs propriétés. Le sel gommeux en dissolution concentrée forme dans les sels de soude un précipité blanc floconneux qui se dissout dans un excès d'eau pour se transformer ensuite en antimoniate cristallin et insoluble, tandis que l'antimoniate grenu produit immédiatement dans les sels de soude un précipité cristallin; c'est là son caractère principal.

Le sel gommeux précipite les dissolutions étendues de sel ammoniac; le sel grenu ne forme aucun précipité dans les dissolutions étendues de ce sel.

Lorsqu'on soumet le sel grenu à une température de 200 degrés, il retient toujours un équivalent d'eau, et est représenté par :

$$SbO^5, KO, HO.$$

Lorsqu'on veut employer l'antimoniate grenu pour précipiter la soude, on doit le laver à l'eau froide pour lui enlever l'alcali en excès, qui lui ôte de la sensibilité; on n'arrête le lavage qu'après

s'être assuré que l'eau précipite immédiatement une dissolution étendue d'un sel de soude.

Quand la précipitation n'est pas instantanée, le sel est encore alcalin.

Après ce lavage on dissout l'antimoniate dans l'eau froide, on filtre la liqueur qui est souvent trouble, et l'on procède à la précipitation.

Ce réactif peut se conserver en dissolution pendant longtemps sans altération; cependant il perd à la longue de sa sensibilité en se transformant en antimoniate gommeux, et finit même par laisser déposer du biantimoniate insoluble.

L'antimoniate de potasse accuse facilement dans une liqueur la présence de $\frac{1}{300}$ de soude. Il n'est jamais troublé par les sels de potasse, cette précipitation n'a lieu que lorsque l'antimoniate grenu tient en dissolution de l'antimoniate insoluble.

Lorsque l'antimoniate de potasse grenu a été préparé avec soin, il peut souvent, d'après M. Frémy, précipiter entièrement la soude, et lorsque cette précipitation n'est pas complète, l'addition d'une faible quantité d'alcool détermine le dépôt de l'antimoniate insoluble. Il est indispensable dans ce cas de reprendre par l'eau le précipité formé par l'alcool; les autres sels se dissolvent, et l'antimoniate de soude reste inattaqué.

L'antimoniate de potasse gommeux peut remplacer le sel grenu, mais alors la précipitation ne se fait pas immédiatement, et doit être favorisée par l'agitation. Il faut ajouter encore ici que l'antimoniate gommeux dissolvant toujours un peu de biantimoniate insoluble, il peut se former un précipité blanc dû au déplacement du biantimoniate insoluble par tous les sels solubles, mais alors ce précipité est floconneux, peu abondant et tout à fait différent de l'antimoniate de soude cristallin.

Quant aux sels organiques de soude, ils ne peuvent être caractérisés par l'antimoniate grenu, parce qu'ils forment des précipités floconneux tout particuliers; il faut les convertir préalablement en carbonate, chlorure ou sulfate. Les sels terreux et métalliques doivent aussi être éliminés en raison des précipités qu'ils formeraient aussi bien que les sels de soude.

L'antimoniate de soude insoluble, déjà décrit par M. Mitscherlich, offre la même composition que le sel de potasse :

$$SbO^5, NaO, 7HO.$$

Il retient aussi un équivalent d'eau lorsqu'on la chauffe à + 180 + 200°.

Il est blanc, insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau chaude; lorsqu'on le produit en employant l'antimoniate gommeux, il peut former des cristaux assez gros.

Cuivre. — Le bioxyde de cuivre forme avec les alcalis une dissolution bleue, d'où la moindre élévation de température précipite de l'oxyde anhydre.

Lorsqu'on fait réagir du nitre sur du cuivre allié à de faibles quantités de zinc, on obtient une masse brune qui, traitée par l'eau, se dissout en partie; cette dissolution présente une belle couleur rose qui passe rapidement par les nuances du bleu et du violet pour se décolorer tout à coup, en dégageant de l'oxygène et en laissant déposer de l'oxyde de cuivre anhydre. Le cuivre n'est attaqué qu'à la faveur du zinc, et cette réaction offre, en outre, assez d'instabilité pour qu'on ne la reproduise pas toujours d'une manière certaine. En arrosant l'hydrate de bioxyde de cuivre avec un chlorure d'oxyde alcalin, on obtient une liqueur brune qui, par l'addition de l'eau, laisse déposer du bioxyde de cuivre en dégageant de l'oxygène.

48. — Mémoire sur les sels haloïdes doubles; par M. Poggiale (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1180).

M. Poggiale a soumis à l'analyse quelques sels doubles formés par l'union des sels haloïdes : 1° avec un autre sel haloïde contenant le même élément métalloïdique; 2° avec un autre sel haloïde contenant un élément métalloïque différent; 3° avec un oxysel.

On possède déjà des termes assez nombreux appartenant à chacune de ces catégories; il serait néanmoins d'un grand intérêt d'en compléter successivement les différentes séries, et d'y faire entrer surtout une évaluation rigoureuse de l'hydratation primitive et des hydratations successives à diverses températures.

Nous allons reproduire les indications fournies par M. Poggiale; nous les inscrirons toutes, bien qu'elles ne soient, dans quelques cas, qu'une répétition d'analyses déjà connues.

1° Chlorure double.

Protochlorure d'antimoine et chlorhydrate d'ammoniaque. — Le chlorure d'antimoine se combine en deux proportions avec le

chlorhydrate d'ammoniaque. Si l'on ajoute à une solution de ce dernier sel du chlorure d'antimoine, on remarque que celui-ci se dissout parfaitement et ne produit qu'un trouble léger dû à une petite quantité d'oxychlorure d'antimoine qui se précipite. En évaporant la liqueur à une douce chaleur, on obtient d'abord de beaux prismes rectangulaires composés des deux sels; et en soumettant l'eau mère à une évaporation lente, il se forme des hexaèdres ou des pyramides hexaèdres d'une régularité parfaite. Ce nouveau produit n'a pas la même composition que le premier.

Ces deux sels sont incolores et transparents; exposés à l'air, ils jaunissent et deviennent ternes; mais ils se conservent bien dans un air sec ou dans l'eau mère qui les a produits. Quand on les chauffe, ils deviennent également jaunâtres. L'eau, en quantité considérable, les décompose.

La composition des cristaux prismatiques est représentée par :

$$SbCl^3 + 3AzH^3, HCl + 3HO,$$

et celle des hexaèdres par

$$SbCl^3 + 2AzH^3, HCl + 2HO.$$

Chlorure double d'antimoine et de potassium. — Ce sel est déliquescent, devient jaunâtre à l'air, et est détruit par l'eau. La chaleur le décompose également; il cristallise en feuilles.

Il a pour formule :

$$SbCl^3 + 3KCl.$$

L'eau mère abandonnée à une évaporation spontanée donne des hexaèdres composés de $Sb\,Cl^3$, $2KCl$.

Le chlorure d'antimoine se combine aussi avec le chlorure de sodium et donne des lames feuilletées formées de $SbCl^3 + 3NaCl$.

Le chlorure de baryum, uni au chlorure d'antimoine, présente une particularité qui mérite d'être mentionnée. Si la solution de chlorure de baryum n'est pas concentrée, les deux sels se séparent par le refroidissement; le chlorure de baryum cristallise en tables, tandis que le protochlorure d'antimoine décompose l'eau. Il faut donc, pour obtenir cette combinaison, concentrer la solution de chlorure de baryum avant d'y ajouter le protochlorure d'antimoine.

La liqueur donne alors des aiguilles fines disposées en groupes étoilés. Ce sel double est composé de

$$SbCl^3 + 2BaCl + 5HO.$$

Le protochlorure d'antimoine se combine également avec les chlorures de strontium, de calcium et de magnésium.

Le protochlorure d'étain forme, avec le chlorhydrate d'ammoniaque, un sel double bien défini.

Il cristallise en belles aiguilles assemblées en faisceaux qui se conservent bien à l'air, et qui sont décomposés par l'eau.

L'analyse a fait voir que ce sel est formé de

$$SnCl + 2AzH^3, HCl + 3HO.$$

Le chlorure d'étain et de potassium, que l'on prépare directement, cristallise en aiguilles très-longues, d'une grande netteté et d'une beauté remarquable. Sa formule est :

$$SnCl + 2KCl + 3HO.$$

Le chlorure d'étain et de baryum donne de beaux prismes par une évaporation spontanée; le chlorure d'étain et de strontium cristallise en longues aiguilles. Leur composition est la même. Voici leurs formules :

$$SnCl + BaCl + 4HO;$$
$$SnCl + StCl + 4HO.$$

Le chlorure de magnésium s'unit au chlorure de sodium; la composition de ce sel double est :

$$2MgCl + NaCl + 2HO.$$

2° Iodures doubles.

L'iodhydrate d'ammoniaque dissout l'iodure d'argent, et donne naissance à un sel double composé de 2 équivalents d'iodhydrate d'ammoniaque et de 1 équivalent d'iodure d'argent. Ce sel double est incolore; il s'humecte à l'air; l'eau le décompose. Il renferme:

$$AgI + 2AzH^3, HI.$$

L'iodure de plomb est susceptible de se combiner avec l'iodure de sodium. Ce sel cristallise en paillettes jaunes brillantes. Pour le préparer, on ajoute un léger excès d'iodure de sodium à une dissolution chaude d'iodure de plomb. La liqueur, étant abandonnée à elle-même dans un endroit chaud, laisse déposer le sel double, qui a pour formule :

$$2PbI + NaI.$$

L'iodure de zinc et de potassium donne, par l'évaporation spontanée ou dans le vide, des cristaux prismatiques, radiés et en groupes. Il est incolore, très-soluble dans l'eau et extrêmement déliquescent. Il contient :

$$ZnI + KI.$$

3° Sels haloïdes doubles contenant deux corps halogènes.

Chloroiodure de plomb. — On l'obtient en traitant une dissolution de chlorure de plomb par l'iodure de sodium, ou bien en dissolvant l'iodure de plomb dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer de nombreux cristaux jaunâtres qui affectent la forme d'aiguilles et qui sont composés de

$$PbI + 2PbCl.$$

Si après avoir séparé les cristaux qui résultent de l'action de l'iodure de plomb sur le chlorhydrate d'ammoniaque on fait évaporer la liqueur, on obtient un nouveau sel composé de 1 équivalent d'iodure de plomb, de 2 équivalents de chlorhydrate d'ammoniaque et de 2 équivalents d'eau.

Les cristaux sont formés d'aiguilles rameuses, extrêmement fines, qui partent d'un centre commun, et qui constituent de belles houppes soyeuses. Ce sel, exposé à l'air, devient jaune; l'eau le jaunit également en le décomposant.

4° Sels doubles formés d'un sel haloïde et d'un oxysel.

Chlorure et acétate de plomb. — On obtient ce sel double en traitant à chaud, dans une capsule de porcelaine, le chlorure de plomb par l'acétate de plomb tribasique, et en ajoutant ensuite un léger excès d'acide acétique. On évapore à une douce chaleur, et

par le refroidissement il se dépose des cristaux incolores, nacrés et doués de beaucoup d'éclat. Ces cristaux sont composés d'aiguilles fines et soyeuses qui partent d'un centre commun.

Ce sel a une saveur d'abord sucrée, puis astringente; il est légèrement efflorescent au contact de l'air, et éprouve la fusion aqueuse à 82 degrés; il bout à 109 degrés et perd alors son eau de cristallisation. Ce sel est très-soluble dans l'eau; l'alcool le décompose en précipitant le chlorure de plomb. D'après plusieurs analyses, il serait composé de

$$PbCl + 5(C^4H^3O^3, 3HO, PbO).$$

Cette formule paraîtra moins extraordinaire si on la compare à celle du chlorophosphate de plomb, qui, suivant M. Wöhler, est composé de manière que le phosphate de plomb contient neuf fois autant de plomb que le chlorure.

Iodure et carbonate de plomb. — On le prépare en faisant digérer du carbonate de plomb dans une dissolution d'iodure de plomb, et en faisant bouillir le composé insoluble dans une solution de ce dernier sel. Cette opération est répétée jusqu'à ce que la liqueur conserve l'iodure de plomb dissous.

Ce sel double est jaune et insoluble dans l'eau. Sa formule est

$$PbI, PbO, CO^2.$$

49. — Action de l'acide sulfureux sur les monosulfures alcalins; par M. Langlois (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 503).

On attribuait anciennement la formation de produits particuliers à l'action de l'acide sulfureux sur les sulfures alcalins. Cette supposition, qui n'était pas sans quelque fondement, a reçu, des travaux récents de MM. Persoz, Langlois, Plessy, Fordos et Gélis, des éclaircissements précieux; M. Langlois s'est attaché de nouveau à l'étude des produits qui prennent naissance, dans l'action de l'acide sulfureux, sur les monosulfures alcalins et terreux. Il a repris un à un les monosulfures de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium. Les résultats qu'il a obtenus ajoutent peu de chose à ceux qu'on connaissait déjà; mais il faut reconnaître que M. Langlois a suivi cette réaction avec une persévérance particulière.

Monosulfure de baryum. — Ce sel avait été obtenu par la calcination du sulfate de baryte avec le charbon : sa dissolution absorbe l'acide sulfureux en s'échauffant, et bientôt la liqueur se trouble et donne un dépôt de soufre qui représente la moitié du soufre contenu dans le sulfure de baryum. Il se forme en même temps de l'hyposulfite de baryte qui se précipite en partie et reste en partie dissous.

L'hyposulfite ainsi formé peut être repris par l'eau bouillante ; il cristallise par le refroidissement et présente la composition connue

$$S^2O^2 + BaO, HO.$$

On peut représenter la réaction par l'équation suivante :

$$3SO^2 + 2BaS + 2HO = 2\,(S^2O^2 + BaO, HO) + S.$$

Le *monosulfure de strontium*, soumis à l'action de l'acide sulfureux, laisse aussi déposer du soufre, fournit en même temps de l'acide sulfureux, et donne naissance à de l'hyposulfite de strontium représenté par

$$S^2O^2 + StO, 5HO.$$

Le *monosulfure de calcium* se comporte comme les deux sulfures précédents ; il en est de même du sulfure de magnésium.

L'hyposulfite de chaux se sépare avec la constitution régulière qu'on lui connaît :

$$S^2O^2 + CaO, 6HO;$$

Et l'hyposulfite de magnésie de même :

$$S^2O^2 + MgO, 6HO.$$

Dans une solution concentrée de *monosulfure de potassium*, le courant d'acide sulfureux forme un dépôt de soufre, et produit en même temps une grande quantité de sulfhyposulfate de potasse. On obtient de beaux cristaux en redissolvant le sel potassique. Il se forme aussi dans cette réaction de l'hyposulfite de potasse. La proportion de sulfhyposulfate est d'autant plus forte que la solution sulfurée est plus concentrée.

Le sulfhyposulfate de potasse peut être considéré comme une combinaison intime d'acide sulfurique et d'acide hyposulfureux combinés équivalent à équivalent :

$$\left.\begin{matrix} SO^3 \\ SO^2, S \end{matrix}\right\} KO$$

Sa formation, dans le cas précédent, s'explique très-bien, lorsqu'on se rappelle que M. Plessy a produit du sulfhyposulfate de potasse en dirigeant un courant d'acide sulfureux dans l'hyposulfite de potasse.

Le *monosulfure de sodium* donne, comme les sulfures précédents, un dépôt de soufre en même temps que de l'hyposulfite de soude prend naissance :

$$S^2O^2, NaO, 5HO.$$

Ce dernier sel donne ensuite naissance à du sulfhyposulfate de soude qui n'existe qu'à l'état de dissolution et se détruit par la concentration des liqueurs.

Dans la réaction des acides sulfurique et hydrochlorique concentrés, sur les sels formés par les divers acides du soufre, hyposulfites, sulfhyposulfates et hyposulfates bisulfurés, M. Langlois a constaté la production de l'hydrogène sulfuré.

50. — De l'action de l'acide sulfureux sur le zinc et le fer, et de la composition des produits qui en résultent; par M. Kœne (*Annalen der physik and chemie,* t. LXIII, p. 245 et 431).

M. Kœne pense que la réaction de l'acide sulfureux dissous dans l'eau, sur le zinc métallique, se compose de plusieurs temps successifs, parmi lesquels il distingue :

1° La formation d'un sulfite et d'un sulfure de zinc,

$$3Zn + 3SO^2 = 2(SO^2, ZnO) + ZnS;$$

2° La réaction de l'acide sulfureux sur le sulfure de zinc donne naissance à de l'hyposulfite de zinc et à du soufre,

$$3SO^2 + 2ZnS = 2(S^2O^2, ZnO) + S;$$

3° La réaction du soufre sur le sulfite provoque une nouvelle formation d'hyposulfite,

$$SO^2, ZnO + S = S^2O^2, ZnO.$$

M. Berzelius avait déjà représenté la réaction finale par une for-

mation de sulfate et d'hyposulfite : M. Kœne s'est attaché à démontrer la formation du sulfite de zinc, et il assure que le gaz sulfureux se dégage lorsqu'on traite par l'acide sulfurique la croûte saline qui se forme à la surface du zinc métallique abandonné dans une solution aqueuse d'acide sulfureux.

M. Kœne s'est ensuite exercé très-longuement à l'étude des produits qui résultent de l'action de l'acide sulfureux sur le fer, le sulfure de fer, le peroxyde de fer, l'oxyde de zinc, etc.; mais ces recherches sont loin d'offrir le caractère de précision et de méthode qui peut seul intéresser aux travaux qui portent sur les sujets élémentaires de la chimie minérale.

51. — De l'action du chlorure de chaux sur les sels de plomb et de cuivre ; par M. Walter Crum (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LV, p. 213).

Lorsqu'on ajoute de l'hydrate bleu de bioxyde de cuivre à une solution de chlorure de chaux, on voit qu'il change de couleur et qu'il brunit surtout à chaud. Il se dégage beaucoup d'oxygène, et ce gaz ne cesse de se montrer que lorsque le chlorure d'oxyde est entièrement décomposé. De son côté, l'hydrate s'est converti en oxyde noir sans autre changement.

Lorsqu'au lieu de prendre de l'hydrate de bioxyde de cuivre on ajoute le nitrate de la même base à du chlorure de chaux contenant de la chaux en grand excès, il se forme un précipité d'un gris bleuâtre, pourvu que les liqueurs aient été refroidies jusqu'au point de congélation de l'eau; le précipité se dépose, dans ce cas, au sein d'une liqueur d'un beau bleu. M. Walter Crum n'examine ni la liqueur ni le précipité; mais en mélangeant les solutions précédentes à la température ordinaire, il se précipite une poudre insoluble d'un pourpre noir. Il se dégage d'abord de l'oxygène qui soulève le précipité, mais au bout de vingt ou vingt-quatre heures le dégagement de gaz cesse, le précipité se rassemble en une poudre presque noire, qui, examinée sur une lame de verre en couche mince, est d'un rouge rose. Ce précipité, traité par l'eau bouillante, dégage de l'oxygène, et laisse un résidu d'oxyde de cuivre brun.

Ce précipité ne saurait se dessécher sans absorber l'acide carbonique de l'air. Il consiste en une combinaison de chaux et de suroxyde de cuivre, lequel abandonne par la chaleur une quantité d'oxygène, qui permet de le représenter par Cu^2O^3. Il faut que la chaux

ajoutée au chlorure de chaux soit au moins dans la proportion d'un équivalent; avec une quantité moindre de chaux caustique, le bioxyde de cuivre ne fixe plus qu'une petite quantité d'oxygène, qui ne peut s'exprimer en proportion d'équivalent.

Les chlorures de soude et de potasse ne produisent rien d'analogue aux effets du chlorure de chaux.

Lorsqu'on fait agir une solution limpide de chlorure de chaux sur une solution de nitrate de cuivre, il se forme une poudre d'un vert bleuâtre assez clair. C'est un oxydochlorure dont la formule se trouve comprise entre $3CuO+CuCl$ et $4CuO+CuCl$: en même temps de l'acide hypochloreux est mis en liberté.

En traitant le nitrate de plomb par un mélange de chlorure de chaux et de chaux caustique, on donne naissance à un précipité presque blanc, qui consiste en une combinaison de chaux et de peroxyde de plomb. Les acides enlèvent la chaux et laissent l'oxyde puce, avec un aspect noir, cristallin.

52. — Note sur la fusibilité de quelques mélanges salins; par M. Levol (*Revue scientifique et industrielle*, t. XIX, p. 324).

Sous les noms de fiel ou de sel de verre, les verriers livrent au commerce un produit accessoire de la vitrification. Cette substance, qui se compose d'un mélange variable de différents sels alcalins ou terreux plus ou moins fusibles, et d'une petite quantité de matière vitrifiée entraînée mécaniquement, est très-employée par ceux qui s'occupent de la préparation des *mats* destinés aux doreurs et aux bijoutiers, où ils la font entrer souvent pour une assez forte proportion.

L'un de ces fabricants ayant vu son industrie compromise par l'emploi de deux sels de verre qu'il supposait falsifiés, parce qu'ils ne lui avaient pas donné les résultats qu'il en attendait, en apporta des échantillons à M. Levol pour les analyser comparativement avec un troisième qu'il lui remit comme type, par cette raison qu'il communiquait d'excellentes qualités aux mats dans lesquels il l'introduisait.

L'un des premiers donna à l'analyse :

Chlorure de sodium	69,8
Sulfate de soude	28,8
Verre	1,4
	100,0

Le second fut trouvé ainsi formé :

Chlorure de sodium.....	77,6
Sulfate de soude.....	22,0
Verre.....	0,4
	100,0

Et l'échantillon donné comme type :

Sulfate de soude.....	78,0
Sulfate de chaux	18,5
Chlorure de sodium.....	2,0
Verre.....	1,5
	100,0

Ce dernier était incomparablement moins fusible que les deux autres, qui, à la vérité, l'étaient, au dire du fabricant de mats, à un degré extraordinaire et tout à fait fâcheux. Ayant voulu l'imiter sans tenir compte du contenu en chlorure de sodium, que M. Levol crut pouvoir regarder, vu sa faible proportion, comme accidentel et sans influence notable sur le degré de fusibilité des deux sulfates réunis, il ne put parvenir à ramollir le mélange à une température bien supérieure à celle qui suffirait pour amener à fusion le sel de verre qu'il voulait imiter; mais il devint tout aussi fusible quand il y eut ajouté les deux centièmes de sel marin indiqués par l'analyse du sel type.

Ce fait parut assez curieux à M. Levol, pour entreprendre de déterminer expérimentalement quel mélange atomique, tant de sulfate de chaux que de sulfate de soude et de chlorure de sodium, présente la plus grande fusibilité; en conséqnence il fondit d'abord les trois mélanges atomiques suivants :

1°..... $CaO, SO^3 + NaCl$;
2°..... $2(CaO, SO^3) + NaCl$;
3°..... $CaO, SO^3 + 2(NaCl)$.

Ces trois mélanges sont très-fusibles à une première fusion ; mais eur fusibilité paraît beaucoup diminuée lorsqu'après leur refroidissement, on cherche à les refondre; ils sont d'ailleurs d'autant plus fusibles que le chlorure de sodium y domine davantage.

Avec le sulfate de soude, les trois mélanges correspondants se liquéfient aisément par l'application de la chaleur; mais ici le plus fusible a été 2 (NaO, SO^3) + NaCl, qui est représenté en nombres ronds, par :

Sulfate de soude	71
Chlorure de sodium.....	29
	100

Ce mélange fond à peu près comme le nitrate de potasse, à une température inférieure au rouge obscur, et beaucoup moins élevée conséquemment que celle à laquelle fondent les deux composants; ce qui semble indiquer, comme dans les alliages métalliques, une véritable combinaison.

Les faits que M. Levol mentionne rappellent quelques-uns des nombreux phénomènes de fusibilité des mélanges salins que M. Berthier a signalés depuis longtemps. On sait aussi que les sels de potasse et de soude purs sont moins fusibles que leurs mélanges, et l'on pouvait s'attendre, que dans le mélange précédent, le sulfate de potasse remplacerait bien le sulfate de soude. C'est, en effet, ce qui a lieu; la fusibilité est même plus grande avec le sulfate de potasse : en chauffant trois mélanges atomiques constitués comme les précédents, et dans lesquels entrait le sulfate de potasse, il s'est trouvé que le plus fusible renfermait

$$SO^3, KO + NaCl.$$

53. — Sur la préparation d'un jaune fusible à mêler pour la peinture sur porcelaine; par M. Salvetat (*Ann. de chimie et de physique*, 3e série, t. XV, p. 120).

M. Salvetat entre dans des considérations particulières sur le glacé uniforme que l'on obtient facilement à l'aide du jaune dont il donne la formule dans son travail. Après avoir signalé les services que cette couleur a déjà rendus à l'art de la peinture sur porcelaine, il donne la composition suivante :

Fondant dit aux gris..	88,02	100,00.
Fleurs de zinc	3,52	
Hydrate de fer peroxydé....	7,04	
Antimoniate acide de potasse.	1,42	

Le fondant, dit aux gris, se compose lui-même de :

Sable d'Étampes.....	22
Borax fondu.....	11
Minium	66
	99

Ces matières sont bien triturées, puis fondues deux fois à un feu assez vif; le produit de la fusion est une masse qu'on coule sur une pelle de fer; il a en morceaux l'aspect du verre à bouteille; trituré, il devient jaune pâle.

La préparation de la fleur d'oxyde de zinc n'exige aucune indication particulière : celle de l'antimoniate acide de potasse s'exécute suivant la méthode de M. Berzelius. Quant à l'hydrate de fer peroxydé, il provient de la décomposition, par une grande quantité d'eau aérée, du sulfate de protoxyde de fer. Il se dépose, après un temps assez long, une poudre d'un brun jaune, qui contient 27 à 28 0/0 d'eau.

En partant du sulfate de fer pur, on obtient un hydrate qui s'exprime rigoureusement par :

$$Fe^2O^3, 3HO.$$

On sait que l'hydrate naturel a pour formule :

$$2Fe^2O^3 + 3HO,$$

et que l'ocre d'Artana contient :

$$Fe^2O^3, 2HO.$$

54. — Sur quelques espèces de verre vert ; par M. Warington (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 578).

M. Warington a trouvé l'occasion d'analyser un verre à bouteille du commerce facilement attaquable par les acides les plus faibles.

100 parties de ce verre contiennent :

Silice	49,00
Chaux	24,75
Soude	7,25
Potasse	2,00
Oxyde de fer	10,10
Alumine	4,10
Magnésie	2,00
Oxyde de cuivre / Manganèse	traces
	99,20

Le bon verre à bouteille ordinaire est composé de

Silice	59,00
Chaux	19,90
Soude	10,00
Potasse	1,70
Oxyde de fer	7,00
Alumine	1,20
Magnésie	0,50
Oxyde de manganèse	traces
	99,30

En comparant ces analyses, on voit que, dans le mauvais verre à bouteille, la silice et la soude sont en faibles proportions, tandis que la quantité de chaux est exagérée.

55. — Action des solutions neutres des phosphates alcalins sur le carbonate de chaux et sur quelques autres carbonates insolubles; par M. Lawrence Smith (*Chemical Gazette*, n° 57, mars 1845, p. 100).

Une solution même étendue de phosphate neutre de soude ou de potasse décompose, suivant l'auteur, le carbonate de chaux à froid, en donnant du carbonate de soude et du phosphate de chaux. Cette observation est importante pour le dosage de l'acide phosphorique; on sait que pour enlever cet acide à la chaux, on fond, à l'aide de la chaleur, le phosphate calcaire avec le carbonate alcalin, dans la pensée de convertir le carbonate alcalin en phosphate, et de rendre ainsi l'acide phosphorique soluble.

M. Lawrence Smith a reconnu le fait en cherchant à doser l'acide phosphorique dans des cendres provenant de la calcination de substances organiques : il se trouva qu'après l'action du carbonate de soude, dissous dans l'eau, le phosphate de chaux s'était reformé entièrement.

L'auteur a d'ailleurs reproduit cet échange des acides inverse de celui qu'on cherche à obtenir dans l'analyse, en faisant agir le phosphate de soude sur le carbonate de chaux : 12 grammes de phosphate de soude neutre, dissous dans 120 grammes d'eau et 6 grammes de carbonate de chaux, sont restés au contact, durant deux heures, à une température de 82°.

Le carbonate de chaux était presque entièrement décomposé, et la dissolution a fourni par l'évaporation du carbonate de soude.

La réaction s'accomplit encore dans le même sens, en opérant à une température de + 18°; mais elle exige alors un temps très-long.

Les carbonates de baryte, de strontiane, de magnésie et de plomb se comportent de même; l'hydrate d'alumine peut même décomposer partiellement le phosphate de soude par une ébullition prolongée.

56. — Sur l'aluminium; par M. Wöhler (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LIII, p. 422).

Les observations qui suivent peuvent être considérées comme destinées à compléter celles que M. Wöhler a fait connaître, il y a déjà plus de dix-huit ans, sur ce métal remarquable. La réduction a été opérée par le même moyen, c'est-à-dire à l'aide de l'action du potassium sur le chlorure d'aluminium. Le sulfate d'alumine, qu'on rencontre aujourd'hui à si bas prix dans le commerce, est une excellente matière pour la préparation simple et facile de l'alumine. On calcine ce sel avec environ un quart de son poids de carbonate de soude sec, on délaie la masse dans l'eau, on lave avec soin le résidu d'alumine obtenu, enfin on le mélange avec du noir de fumée et de la colle d'amidon pour en former une masse plastique dont on pétrit un cylindre du diamètre du tube de verre qui doit servir, on fait sécher ce cylindre, on le calcine dans un creuset couvert. Pendant qu'il est encore chaud, on le transporte, pour la préparation du chlorure d'aluminium, dans un tube de verre ou de porce-

laine, et on l'expose en chauffant au rouge, à un courant de chlore gazeux et sec.

« Les phénomènes violents d'incandescence qui accompagnent la réduction du chlorure d'aluminium présentent des difficultés particulières, qui ne permettent d'opérer que sur de petites proportions. Ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de chauffer le potassium et le chlorure séparément, de façon que le potassium ne soit réellement fondu que dans la vapeur du chlorure. La rupture des tubes de verre, dans cette préparation, serait inévitable. L'auteur se sert en conséquence d'un tube de platine de 18 pouces de longueur sur $\frac{1}{3}$ pouce de diamètre, qui est fermé à l'une de ses extrémités par un bouchon rodé de platine. C'est dans ce tube qu'on introduit le chlorure, et tout près un petit vase en platine en forme de nacelle qui renferme le potassium. Le tube est alors chauffé avec lenteur au milieu d'un feu de charbons incandescents, puis enfin porté au rouge. Il n'y a pas de doute qu'un tube de cuivre ou de fer ne puisse être employé sans avoir à redouter de souiller le produit par ces métaux. Du reste, la réduction s'opère même très-bien dans un creuset de fusion ordinaire, dans lequel on en introduit un plus petit qui renferme le potassium, tandis qu'on dépose le chlorure dans l'espace vide qui existe entre les deux creusets; on coiffe ensuite le tout d'un couvercle et l'on chauffe au milieu d'un feu de charbon. Il paraît que le meilleur rapport est celui de volumes égaux de potassium et de chlorure. Après l'entier refroidissement, le tube ou le creuset est mis dans un grand verre rempli d'eau froide.

« On obtient l'aluminium sous forme d'une poudre métallique grise; mais à l'aide d'un examen plus attentif, on remarque déjà à l'œil nu une grande quantité de petites sphères métalliques fondues d'un blanc d'étain, dont beaucoup ont parfois le diamètre de la tête d'une grosse épingle. Sous le microscope, avec un grossissement d'environ deux cents fois, on observe que toute cette poudre ne se compose en réalité que de ces sphères métalliques fondues. Parfois, on obtient en même temps des masses poreuses ou spongieuses adhérentes qui ne consistent également qu'en sphères métalliques concrétionnées; d'où il résulte que l'aluminium est fusible à la température à laquelle a lieu la réduction. Des expériences ultérieures ont démontré que cette température n'était pas tellement élevée, que l'aluminium ne pût fondre même à la flamme du chalumeau. Un fragment d'alumi-

nium aplati, introduit dans une perle en fusion de borax ou de sel de phosphore, se fond sous le chalumeau en un bouton, quoique pendant l'opération il s'oxyde continuellement; après s'être gonflé considérablement, il disparaît complétement, en produisant avec le borax probablement la réduction du bore, et avec le sel de phosphore la réduction de ce corps ou la formation d'acide phosphoreux. En effet, dans ce dernier cas, les sphères de métal sont constamment enveloppées de bulles de gaz qui se renouvellent sans cesse et prennent un aspect particulier, distinct de celui qui se ferait remarquer si l'oxydation dépendait de la vapeur d'eau de la flamme. On ne réussit pas à fondre l'aluminium pulvérulent à la température de fusion de la fonte dans un creuset rempli de borax anhydre. Dans ce cas, l'aluminium disparaît et le borax est transformé en une scorie d'un brun noirâtre, colorée sans doute par la réduction du bore. On pourrait néanmoins penser que l'expérience ne réussit point, parce que l'aluminium fondu spécifiquement plus léger que le borax, reste à la surface où il se brûle.

« L'aluminium à l'état de grains blancs fondus possède à peu près la couleur et l'éclat de l'étain. Il est parfaitement malléable. Des grains d'aluminium peuvent être réduits par le marteau en paillettes ou plaques minces, sans qu'il s'y manifeste les plus légères fissures sur les bords. Son poids spécifique, déterminé à l'aide de deux grains pesant ensemble 32 milligrammes, a été à + 10° centigrades = 2,50; évalué avec trois grains aplatis et écrouis au marteau, du poids de 34 milligrammes, il a été trouvé = 2,67. La petitesse des poids absolus employés ne doit faire considérer naturellement ces nombres que comme des approximations du poids spécifique réel. Ce métal n'est nullement magnétique : à l'air il reste blanc; à la température ordinaire il ne décompose pas l'eau, mais à 100° il dégage déjà même sous cette forme compacte de l'hydrogène; lorsqu'on le plonge dans l'eau et dans une solution concentrée de potasse, il se dissout complétement avec une vive décomposition de l'eau. Dans l'ammoniaque caustique cette oxydation aux dépens de l'eau s'opère avec moins de rapidité, et la majeure partie de l'aluminium reste sous la forme de grains translucides qui ont la forme du métal qu'on a immergé.

« On peut chauffer un globule d'aluminium dans du gaz oxygène jusqu'à ce qu'il commence à entrer en fusion, sans qu'il s'oxyde au delà de la surface. Mais si on le chauffe vivement au chalumeau

jusqu'au rouge, il brûle avec une flamme blanche éclatante tout comme l'étain. L'alumine, qu'on obtient par cette combustion, se fond et renferme parfois des grains blancs d'aluminium qui ont échappé à cette combustion.

« La manière dont ce métal se comporte avec les sels solubles d'autres métaux aisément réductibles, est très-remarquable. L'aluminium blanc ne réduit ni le plomb ni l'argent dans les solutions de nitrate de plomb ou d'argent, même quand celles-ci sont acides. Mais si on l'introduit dans une solution d'oxyde de plomb dans la potasse, on voit se former aussitôt un magnifique arbre de Saturne. Il réduit de même l'étain en aiguilles brillantes lorsqu'on emploie une solution de protoxyde d'étain dans la potasse ; l'argent se précipite d'une solution ammoniacale d'oxyde d'argent, non pas sous la forme d'une végétation cristalline, mais sous celle d'une masse compacte, cristallisée à l'extérieur, qui, au bout de quelque temps, se présente comme une plaque blanche, où l'on aperçoit encore des points d'aluminium. Dans une solution de sulfate de cuivre il commence bientôt à se cuivrer, et se recouvre peu à peu d'une masse compacte de cuivre. Si on le met en contact dans une solution de plomb ou d'argent avec du zinc, alors commence aussitôt la réduction de ces métaux par l'aluminium, mais cette réduction ne se continue pas dès que le contact du zinc vient à cesser. »

57. — Sur la diminution de poids spécifique qu'éprouve la porcelaine par la chaleur ; par M. G. Rose (*Annalen der physik und chemie*, t. LXVI, p. 97).

M. Brongniart nous apprend, dans son *Traité des arts céramiques*, que la porcelaine faiblement calcinée a un poids spécifique plus élevé que celle qui a supporté une forte calcination. Ce fait est d'autant plus singulier que la porcelaine se contracte par la chaleur.

M. G. Rose a répété, à ce sujet, les expériences de M. Brongniart, et a trouvé le fait parfaitement exact. Il a reconnu que le four à porcelaine de Berlin avait une température plus élevée que celui de Sèvres ; cette différence est telle que la porcelaine de Sèvres se contracte dans le four de Berlin.

Quelques expériences qu'il a faites sur le feldspath qui entre dans la composition de la porcelaine, lui ont appris qu'il éprouve, à la température de la fusion, une diminution de $\frac{1}{3}$ environ de son poids spécifique.

58. — Nouveaux métaux terreux contenus dans les zircons; par MM. Svanberg et Norlin (*Annalen der physik und chemie*, t. LXV, p. 317).

L'examen de la zircone retirée des différents zircons de Sibérie, de Norwége et de Ceylan, ont conduit MM. Svanberg et Norlin à considérer cette terre comme un mélange de plusieurs oxydes doués d'une très-grande analogie.

Les auteurs n'indiquent, quant à présent, aucune méthode pour isoler ces oxydes ; ils ont constaté seulement que les différents zircons possèdent des densités et des duretés assez variables :

Les oxalates et les chlorures de ces terres possèdent des solubilités différentes dans les acides.

Le sulfate acide de l'une des terres cristallise plus facilement et avec d'autres formes que le sulfate de l'autre terre.

Sous l'influence de la chaleur, ces sulfates se décomposent différemment. Enfin, on obtient avec les chlorures alcalins des chlorures doubles qui ne se ressemblent pas.

59. — Nouvelles expériences sur l'essai des potasses du commerce et appareil dit potassimètre pour l'effectuer; par M. O. Henry (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VII, p. 214).

M. O. Henry met à profit la solubilité du perchlorate de soude dans l'alcool : il se sert de la solution de ce sel pour précipiter la potasse à l'état de perchlorate.

On prépare d'abord le perchlorate de soude, que l'on dissout dans l'alcool à 37 et dont on fait une liqueur titrée ; on convertit le mélange des deux carbonates alcalins, soude et potasse, en acétate, que l'on évapore à siccité et que l'on reprend ensuite à l'aide de l'alcool à 37. On ajoute enfin dans cette dissolution la liqueur normale de perchlorate de soude, jusqu'à ce qu'on cesse d'obtenir un précipité. La potasse seule est précipitée, et l'on évalue sa quantité par celle du perchlorate de soude qui a été employée.

Dans un premier essai on a déterminé le titre alcalin du mélange des deux carbonates : on en retranche le titre qui appartient à la soude, et l'on obtient ainsi la proportion réelle de potasse contenue dans le mélange.

Le chlorure de potassium et le sulfate de potasse n'étant pas dissous par l'alcool, à l'aide duquel on reprend l'acétate de potasse, le

perchlorate de soude ne précipite que la potasse provenant du carbonate.

Nous renvoyons pour les détails, les nombres et les instruments à employer, au travail de M. O. Henry.

Toutes les opérations que nous avons indiquées sont régulières et habilement combinées, mais elles sont d'une pratique longue et minutieuse. La préparation du perchlorate de soude est lente et coûteuse. L'évaporation à siccité de l'acétate de potasse est délicate et demande du temps; enfin on sait que les précipitations dans lesquelles on doit s'arrêter, juste au moment où le précipité cesse de se former, ne se font pas sans des tâtonnements parfois assez difficiles.

60. — Essai des potasses par le natromètre; par M. E. Pesier (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VIII, p. 249).

L'auteur a déjà fait connaître (*Annuaire de chimie*, 1845, p. 98) les principes sur lesquels repose sa méthode d'essai : il admet, 1° qu'une solution saturée de sulfate neutre de potasse possède une densité toujours constante lorsqu'elle est faite à la même température; 2° que le sulfate de soude augmente progressivement, avec la quantité, la densité de cette dissolution. (Cette augmentation est d'autant plus sensible, suivant M. Pesier, que la solubilité du sulfate de potasse est accrue de beaucoup en présence du sulfate de soude.)

Si ces deux principes étaient rigoureusement fondés, et si les potasses du commerce ne pouvaient pas être falsifiées par des proportions notables de sels étrangers, il suffirait pour déterminer la proportion de soude, de prendre la densité des sulfates obtenus en traitant la potasse du commerce par l'acide sulfurique jusqu'à neutralisation exacte. C'est ce que propose en effet M. Pesier; il a même construit un aréomètre pour cet usage.

Nous renvoyons pour les détails techniques et pour la discussion des objections au travail de M. Pesier.

61. — Note sur un carbonate double de potasse et de soude; par M. Margueritte (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 804).

M. Margueritte a fait l'étude d'un sel produit pendant la fabrication du prussiate de potasse après plusieurs concentrations et cristallisations successives.

Ce sel est un carbonate double de soude et de potasse ; on ne peut le dissoudre dans l'eau sans le décomposer, mais il est parfaitement stable dans une eau saturée de carbonate de potasse. On arrive même à le reproduire artificiellement en faisant dissoudre le carbonate de soude dans un excès de carbonate de potasse.

Ce sel, très-soluble à froid et à chaud dans la lessive de carbonate de potasse, donne de beaux cristaux qui fondent à 40° ; ils s'effleurissent très-vite dans le vide et très-lentement à l'air ; leur composition s'exprime par

$$2CO^2NaO + CO^2KO + 18HO,$$

c'est-à-dire que l'on peut représenter la combinaison double comme formée de 2 équivalents de carbonate de soude à 8 équivalents d'eau, et d'un équivalent de carbonate de potasse à 2 équivalents d'eau.

62. — Comptes rendus des séances du Congrès scientifique de Milan ; 1845, p. 139.

Les monosulfures de potassium et de sodium dissolvent le fer métallique, et fournissent un sulfure double d'une couleur verte fort intense. Ce sel nouveau, dont M. Selmi n'indique pas la composition, est très-soluble dans l'eau ; mais il se décompose rapidement au contact de l'acide carbonique et de l'oxygène de l'air. L'alcool le détruit également.

Le peroxyde de fer, traité par les monosulfures alcalins, donne naissance au même composé vert.

63. — Action du phosphore sur une solution alcoolique de potasse ; par M. Poggiale (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VIII, p. 81).

M. Poggiale s'est proposé de rechercher : 1° s'il se formait quelque gaz particulier dans l'action du phosphore sur une solution alcoolique de potasse ; 2° si les gaz qui prennent naissance dans la préparation du phosphore, à l'aide du biphosphate de chaux et du charbon pilé, ne contiennent pas aussi quelque gaz d'une nature spéciale.

Les résultats auxquels M. Poggiale est arrivé sont négatifs.

Il ne se forme, dans le premier cas, que de l'hydrogène et de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Dans le se-

cond cas, il se produit des proportions variables d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène carboné et d'hydrogène phosphoré.

64. — Sur une nouvelle méthode de préparation du chlorate de soude et du chlorate de baryte ; par M. Wittstein (*Repertorium für die pharmacie*, t. XXXVIII, p. 43).

Le chlorate de soude ne s'obtient pas comme le chlorate de potasse, en traitant le carbonate alcalin par le chlore : le chlorure de sodium, qui se forme en même temps, est à peu près aussi soluble que le chlorate de soude ; on ne réussit pas à séparer les deux sels avec de l'alcool, l'un et l'autre sont très-peu solubles dans ce véhicule.

Voici la méthode employée par M. Wittstein : On dissout ensemble, dans 15 parties d'eau, 3 parties de sulfate d'ammoniaque cristallisé et 5 parties de chlorate de potasse ; la solution est évaporée au bain-marie en l'agitant, jusqu'à consistance d'une bouillie claire. La masse refroidie est traitée par quatre fois son poids d'alcool à 0,80. On laisse digérer pendant un jour, on filtre et on lave le résidu avec de l'alcool. Après avoir séparé l'alcool par distillation, on ajoute à la solution saline étendue d'eau, 5 parties de carbonate de soude cristallisé. On chauffe au bain-marie, jusqu'à siccité. Le résidu salin, repris par l'eau, est alors soumis à la cristallisation.

Le sulfate d'ammoniaque et le chlorate de potasse donnent, par double échange, du sulfate de potasse et du chlorate d'ammoniaque. Le sulfate de potasse est presque insoluble dans l'alcool, tandis que le chlorate d'ammoniaque s'y dissout aisément. Ce dernier sel, traité par le carbonate de soude, donne du chlorate de soude et du carbonate d'ammoniaque volatil.

Le chlorate de baryte peut s'obtenir, à l'aide du même procédé, en décomposant le chlorate d'ammoniaque par la baryte caustique.

65. — Sur la composition du phosphate de soude cristallisé ; par M. Fresenius (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LV, p. 109).

Le phosphate de soude analysé avait été obtenu en agitant la liqueur au moment où elle cristallisait. Le sel se présentait ainsi sous la forme d'une poudre cristalline ; il a été lavé et exposé durant une heure à l'air : les cristaux n'étaient point efflorescents.

L'analyse a fourni des nombres qui assignent au sel pour composition :

$$PhO^5, 2NaO + 25HO.$$

Ce résultat est le même que celui de MM. Graham, Clark et Berzelius. M. Malaguti avait trouvé 27 équivalents d'eau ; cette différence pourrait très-bien tenir au mode de préparation.

66. — Détermination de la causticité des sels de soude du commerce ; par M. Barreswil (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VIII, p. 101).

On pèse 10 grammes du sel de soude à essayer, on le dissout dans l'eau, puis on y verse une dissolution contenant 25 grammes de chlorure de baryum ; on filtre ; la soude caustique se trouve remplacée dans la liqueur filtrée par une quantité équivalente de baryte caustique que l'on convertit en carbonate de baryte ; on pèse ensuite le carbonate de baryte formé, qui indique la quantité équivalente de soude caustique.

67. — Nouveaux phénomènes que présente la solution du sulfate de soude ; par M. Fran. Selmi (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VIII, p. 122).

On sait qu'en dissolvant du sulfate de soude non effleuri dans une quantité d'eau à peu près égale à son poids, on obtient une dissolution qui se refroidit, sans cristalliser, si elle est contenue dans un tube hermétiquement fermé, tandis qu'elle cristallise tout à coup si l'on rend le contact de l'air à la dissolution.

M. F. Selmi vient d'ajouter au phénomène précédent une observation curieuse. Il a introduit la dissolution du sulfate de soude dans un ballon à col long et étroit fermé avec un bouchon que traversait un thermomètre plongeant dans le liquide. La solution a été refroidie à 0°, et alors l'air a été introduit ; la température s'éleva à + 17°,5 lorsque la cristallisation se fit, et en même temps il se produisit une dilatation aussi grande que celle qui aurait correspondu à une température de + 43° pour le même liquide. En refroidissant la masse cristalline à 0°, la dilatation continue. Dès que l'on vient au contraire à chauffer, pour redissoudre le sulfate de soude, le thermomètre monte et le volume du liquide diminue.

De sorte qu'en réalité la chaleur contracte, tandis que le froid dilate le volume de la solution du sulfate de soude.

Le maximum de contraction de la dissolution de sulfate de soude, employée par M. Selmi, présenterait sans doute des phénomènes intéressants. La solution de sulfate de soude la plus concentrée qui ait été employée par M. Despretz, dans son travail sur le maximum de densité des dissolutions salines, avait une densité de 1,066.

68. — Analyses de soudes salées et de sels de varech raffinés; par M. J. Girardin (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VIII, p. 102).

M. Girardin a consigné les résultats analytiques de quelques soudes salées employées dans la fabrication des savons durs, dits de Marseille.

Soudes salées de Rouen.

Eau	1,00	1,00
Carbonate de soude	23,29	16,94
Chlorure de sodium	46,90	23,91
Oxysulfure de calcium	20,41	52,15
Charbon et sable	8,40	6,00
	100,00	100,00

Soude salée d'Alicante venant par le Havre.

Eau	» »
Carbonate de soude avec sulfure	2,0
Chlorure de sodium	65,0
Sulfate de soude	30,0
Sels étrangers, sable, charbon	3,0
	100,0

Sels de varech venant de la Villette.

Eau	1,25
Sulfate de potasse	20,35
Chlorure de potassium	10,53
Sel marin	54,11
Carbonate de soude	13,76
Iodures solubles	traces.
	100,00

Sel de varech de Cherbourg.

	I.	II.
Eau	5,00	8,00
Sulfate de potasse	22,19	42,54
Chlorure de potassium	16,00	19,64
Sel marin	45,78	25,38
Carbonate de soude	9,53	3,71
Matières insolubles	1,50	0,23
Iodures solubles	traces	traces
	100,00	100,00

Sel de varech de Granville.

Eau	5,00
Sulfate de potasse	13,50
Chlorure de potassium	15,60
Sel marin	65,68
Carbonate de soude	0,22
Iodures solubles	traces.
	100,00

Soudes sans chlorure de potassium.

Eau	2,00	4,00
Sulfate de potasse	18,80	22,00
Sel marin	73,20	68,00
Carbonate de soude	6,00	6,00
Iodures solubles	traces	traces.
	100,00	100,00

69. — Documents pour servir à la connaissance des sels de lithine ; par C. Rammelsberg (*Annalen der physik und chemie*, t. LXVI, p. 79).

Oxalate de lithine.

L'oxalate neutre s'obtient en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide oxalique jusqu'à neutralisation. Par l'évaporation, il se dépose sous forme d'une masse cristalline granuleuse. 1 partie de ce

sel se dissout dans 13 parties d'eau à 10°. Il est inaltérable à l'air, ne perd pas d'eau sur l'acide sulfurique; à 200° il perd environ la moitié de son eau. A une chaleur plus forte, il se décompose, fond et donne un mélange de carbonate de lithine et d'un peu de charbon. Il renferme les proportions suivantes :

Lithine.....	26,27
Acide oxalique..	65,54
Eau	8,19
	100,00

Ce qui conduit à la formule :

$$2\,(C^2O^3,\ LiO) + HO.$$

Le bioxalate s'obtient en mêlant la solution du sel neutre avec une quantité d'acide oxalique égale à celle qu'il contient. Par l'évaporation, on obtient le sel en grosses tablettes transparentes. Il est inaltérable à l'air et se dissout dans 14,8 parties d'eau à 10°; à 200° il perd son eau et se décompose. Sa composition lui assigne pour formule :

$$C^2O^3,\ LiO + C^2O^3,\ 3HO.$$

Carbonate de lithine.

Ce sel se dissout, comme on sait, plus facilement dans l'eau chargée d'acide carbonique que dans l'eau pure. M. Rammelsberg s'est assuré que le sel qui se dépose dans une pareille dissolution, par l'évaporation spontanée, est du carbonate neutre retenant de l'eau mécaniquement interposée.

Hyposulfate de lithine.

Il fut préparé par la décomposition réciproque du sulfate de lithine et de l'hyposulfate de baryte. La solution, évaporée dans le vide, donna un sel confusément cristallisé, soluble dans l'eau, et légèrement déliquescent. Il est insoluble dans l'alcool. Déjà au bain d'eau, il perd une grande partie de son eau de cristallisation.

Il renferme :

$$S^2O^5,\ LiO + 2HO.$$

Acétate de lithine.

Il a été obtenu en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide acétique, et en évaporant à siccité au bain-marie. Ses propriétés sont connues.

Il renferme :

Lithine.....	17,30
Acide acétique..	61,13
Eau.....	21,57
	100,00

Ce qui conduit à la formule :

$$C^4H^3O^3, LiO + 2HO.$$

Formiate de lithine.

Préparé par la double décomposition du sulfate de lithine et du formiate de baryte, il cristallise en petites aiguilles, déliquescentes, très-solubles dans l'eau, et un peu moins solubles dans l'alcool. Il ne perd rien de son poids sur l'acide sulfurique; de 150 à 170° les cristaux perdent toute leur eau et deviennent opaques. Composition :

Lithine.....	20,78
Acide formique..	53,29
Eau.....	25,93
	100,00

d'où l'on déduit pour formule :

$$C^2HO^3, LiO + 2HO.$$

Iodate de lithine.

Il se dépose, sous forme d'une masse cristalline, dans une solution de carbonate lithique, qu'on traite par l'acide iodique; il est insoluble dans l'alcool. Chauffé, il fond, donne de l'oxygène et de l'iode, et laisse un mélange de lithine et d'iodure de lithium. Il est anhydre et contient 7,98 de lithine pour 92,02 d'acide iodique. Formule :

$$IO^5, LiO.$$

Periodate de lithine.

En dissolvant le carbonate de lithine jusqu'à saturation dans l'acide periodique, on obtient, par l'évaporation, de petits cristaux confus de periodate. Ils sont assez solubles dans l'eau. Traités par l'alcool concentré, ils éprouvent une décomposition ; car, au bout de plusieurs jours, le liquide qui surnage le sel est devenu jaune, et possède une odeur éthérée; mais le résidu ne se dissout pas même par l'ébullition dans l'alcool. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il ne se décompose qu'au point de l'ébullition de cet acide, avec dégagement d'iode. Par la calcination, il se dégage de l'iode et de l'oxygène, et il reste un résidu composé d'iodate et d'iodure lithiques.

Iodure de lithium.

Ce n'est qu'après une exposition prolongée de la liqueur sur l'acide sulfurique qu'on obtient des cristaux aciculaires, très-déliquescents, et colorés en jaune par de l'iode libre.

Il renferme :

$$LiI + 6HO.$$

Bromate de lithine.

Ce sel, déjà décrit par l'auteur, est très-déliquescent ; il cristallise en aiguilles et s'effleurit à la longue sur l'acide sulfurique.

Nitrate de lithine.

Il s'obtient sous forme d'une poudre cristalline, en évaporant doucement la solution. Il est très-déliquescent et très-soluble dans l'alcool (beaucoup plus soluble que le nitrate de soude) ; il est anhydre : AzO^5, LiO.

Chlorure de lithium.

En dissolvant le chlorure de lithium dans l'alcool concentré, et en évaporant sur l'acide sulfurique dans le vide, il se forme des cristaux confus, déliquescents, qui renferment la moitié de l'eau du chlorure déjà connu, et s'expriment par :

$$LiCl + 2HO.$$

L'alcool ne peut pas servir pour séparer d'une manière rigoureuse le chlorure de lithium du chlorure de sodium.

M. Rammelsberg s'est servi d'un mélange de parties égales d'alcool et d'éther pour séparer les deux chlorures l'un de l'autre. Ce moyen a donné des résultats satisfaisants.

Phosphate de soude et de lithine.

Ce sel offre, par son peu de solubilité, un excellent moyen de constater la présence de la lithine. M. Berzelius a, le premier, décrit ce sel double et son mode de préparation. Il lui donne la formule :

$$PhO^5, 2LiO + PhO^5, 2NaO.$$

L'auteur a repris les expériences de M. Berzelius, et a trouvé que le phosphate sodico-lithique est un sel de composition variable selon la quantité des proportions employées, et qu'il ne peut pas servir pour doser la lithine quantitativement.

Voici les résultats de six analyses :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Acide phosphorique .	58,666	60,47	57,82	59,81	54,60	52,58
Soude	7,845	7,87	13,06	15,27	26,78	28,38
Lithine	32,155	34,36	29,12	27,08	23,16	21,89
	98,666	102,70	100,00	102,16	104,54	102,85

Dans ce sel, la soude et la lithine sont sans doute isomorphes, comme l'ont démontré les analyses de l'amblygonite. D'après ces recherches, le phosphate sodico-lithique aurait pour formule :

$$PhO^5, 3(NaO, LiO).$$

70. — Note sur la composition des hydrates cristallisables de baryte et de strontiane ; par M. Filhol (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VII, p. 271).

M. Filhol a fait l'analyse des hydrates cristallisables, que l'on obtient en laissant refroidir une dissolution saturée à chaud de baryte ou de strontiane caustiques.

L'hydrate cristallisable de baryte renferme :

Eau.....	48,57
Baryte.....	51,43
	100,00

Cet hydrate est donc formé de BaO+8HO ; ses cristaux fondent dans leur eau de cristallisation, à une température peu élevée; la fusion commence déjà à 100 degrés ; chauffés davantage, ils perdent leur eau. Leur densité prise à 16° est de 2,188. La densité de 4,O, indiquée par M. Berzelius, appartiendrait, suivant M. Filhol, à l'hydrate à 2 équivalents d'eau.

L'hydrate de strontiane cristallisé, décrit avec 12 équivalents d'eau, n'en contiendrait que 9 ou 60,99 0/0 d'où SrO+9HO. L'auteur ne dit pas à quelle température les cristaux se sont formés.

La densité de cet hydrate est de 1,911 à +16°.

71. — Sur un nouveau phosphate de chaux hydraté; par M. J. Percy (*Philosophical Magazine*, t. XXVI, s. 3, p. 194).

A du phosphate de soude ordinaire dissous dans une grande quantité d'eau distillée, on ajoute une solution de chlorure de calcium jusqu'à cessation de tout précipité ; on fait passer immédiatement à travers le mélange, contenant le phosphate de chaux en suspension, un courant de gaz acide carbonique pendant une heure environ. On filtre aussitôt, et on met à part la liqueur filtrée. Au bout d'un jour ou deux, quelquefois même avant, on voit se former à la surface de la liqueur des cristaux qui se précipitent au fond par l'agitation. En quelques jours on obtient ainsi une belle quantité de ces cristaux qu'on jette sur un filtre, et qu'on lave à l'eau distillée froide ou tiède.

Ces cristaux, sous forme de paillettes blanches et brillantes, ont pour formule, d'après M. Percy :

$$2CaO + PhO^5 + 6HO.$$

Chauffés dans un bain d'huile entre 134 et 145°, ce sel perd la moitié de son eau, et paraît constituer un nouvel hydrate :

$$2CaO + PhO^5 + 3HO.$$

72. — Sur le phosphate de chaux basique; par M. Berzelius (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LIII, p. 286).

Comme plusieurs chimistes ont révoqué en doute l'existence du phosphate de chaux basique, composé de 8 équivalents de chaux et 3 d'acide phosphorique, ou de $2(3CaO, PhO^5) + 2CaO, PhO^5$, M. Berzelius a cru devoir répéter l'analyse de ce sel.

Dans une solution de phosphate d'ammoniaque traitée par l'ammoniaque caustique exempte de carbonate, on versa goutte à goutte une solution de chlorure de calcium, exempte de chlorure de magnésium, jusqu'à ce qu'environ la moitié de l'acide phosphorique fût précipitée. La liqueur filtrée fut alors traitée par le chlorure de calcium en excès.

Les deux précipités recueillis, lavés, séchés et calcinés, furent analysés par la méthode connue.

Le premier sel basique précipité était composé de

	Expériences.	Équival.	Calcul.
Acide phosphorique	48,5	3	48,737
Chaux	51,5	8	51,263

Il avait donc la composition ci-dessus indiquée.

Le second sel basique, qui avait été abandonné vingt-quatre heures dans la liqueur avec excès de chaux et d'ammoniaque, ne contenait que 46,658 pour 100 d'acide phosphorique; il tendait à devenir $3CaO, PhO^5$, mais sa transformation n'était pas complétement achevée.

Enfin, une solution de chlorure de calcium avec ammoniaque en excès fut précipitée par du phosphate d'ammoniaque, de manière toutefois à laisser une partie de la chaux dans la liqueur.

Ce précipité se représentait exactement par la formule $3CaO, PhO^5$.

Ce dernier sel se distingue encore du précédent par son aspect. Séché, il a une cassure terreuse, tandis que la cassure du premier est compacte et un peu brillante.

Ces observations nous laissent dans l'incertitude sur le degré de saturation du phosphate calcaire contenu dans les os. Les os contiennent du carbonate de chaux, et, en précipitant une solution d'os (calcinés à blanc) dans l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque en excès, on obtient à la vérité, d'abord

$$3PhO^5 + 8CaO;$$

mais vers la fin il peut aussi se former

$$PhO^5, 3CaO,$$

de manière que le précipité peut être un mélange des deux. La meilleure méthode d'analyse consisterait, suivant M. Berzelius, à diviser la poudre d'un même os en deux parties égales; à dissoudre l'une dans l'acide hydrochlorique en déterminant exactement l'acide carbonique qui se dégage; à calciner la seconde partie à blanc, en dosant à la fois l'acide phosphorique et la chaux. Le rapport de la chaux aux acides donnerait le degré de saturation.

73. — Sur la séparation de la chaux et de la magnésie; par M. Backs (*Journal für prak. chemie*, t. XXXIV, p. 192).

Pour séparer la chaux de la magnésie, on a conseillé de calciner le mélange humide des deux chlorures; la magnésie se sépare, tandis que le chlorure de calcium résistant à la calcination peut être enlevé par l'eau. M. Berzelius avait déjà trouvé que cette méthode est inexacte. Pendant la calcination du chlorure de calcium humide il se dégage toujours un peu d'acide chlorhydrique avec séparation de chaux.

M. Backs a confirmé ce résultat par l'expérience suivante: $0^{gr},221$ de magnésie calcinée furent dissous dans l'acide chlorhydrique; on y ajouta 2 grammes de chlorure de calcium sec. L'excès d'acide évaporé, le mélange des deux chlorures fut calciné dans un creuset de platine; après plusieurs calcinations successives, la masse traitée par l'eau laissa un résidu pesant $0^{gr},401$ après dessiccation.

Cette méthode analytique doit donc être tout à fait rejetée.

74. — Moyen de séparer la chaux et la magnésie combinées à l'acide phosphorique; par M. Denham Smith (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 125).

Lorsque les deux bases combinées à l'acide phosphorique ont été dissoutes dans l'acide hydrochlorique, on ajoute assez d'ammoniaque pour obtenir une précipitation complète. On redissout le précipité mixte dans un léger excès d'acide acétique affaibli. On verse enfin l'oxalate d'ammoniaque, qui précipite la chaux, laissant la magnésie en dissolution. Cette dernière base est séparée par la filtration de la

liqueur, et précipitée à son tour par le phosphate de soude et d'ammoniaque. Le phosphate ammoniaco-magnésien qui prend naissance est exempt de chaux.

Si l'acide acétique était en trop grand excès, il se dissoudrait un peu d'oxalate de chaux, mais en proportion minime.

75. — Note sur la chaux qui a servi à purifier le gaz de l'éclairage; par M. Th. Graham (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXVII, p. 121).

Cette chaux, analysée sans dessiccation préalable telle qu'elle sort des vases épurateurs et dans l'état où elle est employée comme engrais, a donné :

Hyposulfite de chaux	12,30
Sulfite de chaux	14,57
Sulfate de chaux	2,80
Carbonate de chaux	14,48
Hydrate de chaux	17,72
Soufre	5,14
Sable	0,71
Eau combinée	8,49
Eau hygroscopique	23,79
	100,00

Avant de traverser les vases épurateurs contenant la chaux, le gaz était lavé dans l'acide sulfurique étendu ; l'oxygène de l'air est absorbé rapidement par cette chaux poreuse, et le soufre qu'elle contient passe successivement par ses différents états d'oxydation.

Ce résidu de fabrication peut fournir économiquement les hyposulfites.

On traite cette chaux exposée deux ou trois jours à l'air par une petite quantité d'eau froide ; l'hyposulfite de chaux se dissout facilement, et la solution de ce sel peut être évaporée jusqu'à cristallisation.

On prépare ainsi commodément l'hyposulfite de soude en décomposant le sel précédent par le carbonate de soude.

M. Graham a constaté que la chaux des usines à gaz peut fournir le sixième de son poids d'hyposulfite de soude pur, et il fait remarquer que cette méthode deviendra surtout avantageuse quand

il s'agira de préparer les hyposulfites sur une grande échelle pour l'extraction du chlorure et du bromure d'argent des minerais argentifères.

76. — Sur un nouveau sel (anomal) d'acide phosphorique et de magnésie; par M. Gregory (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LIV, p. 97).

C'est le sel qui se sépare lorsqu'on évapore la solution d'acide phosphorique des os contenant du phosphate de magnésie, et qu'on maintient le produit de l'évaporation à une température de 315°. A cette température, l'acide phosphorique commence à se volatiliser, avec des vapeurs d'eau, dans des vases ouverts. Ce sel est insoluble dans l'eau froide ainsi que dans l'acide phosphorique à froid. Bien lavé et séché, il présente l'aspect d'une poudre blanche d'un faible éclat soyeux. Desséché à 100 degrés, il est anhydre. Il est presque insoluble, même à chaud, dans l'acide chlorhydrique ainsi que dans l'eau régale. Il est également insoluble dans le carbonate d'ammoniaque, où, selon Wach, le phosphate de magnésie se dissout. C'est ce haut degré d'insolubilité qui distingue ce sel de tous les autres sels magnésiens.

Son analyse conduit à le représenter par

$$3PhO^5 + 2MgO.$$

Cette composition singulière prouve combien les données de M. Graham sont insuffisantes pour expliquer la constitution des phosphates.

77. — Sur la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien basique, et sur les moyens de doser la magnésie et l'acide phosphorique au moyen de ce sel; par M. Fresenius (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LV, p. 109).

M. Fresenius a voulu s'assurer par quelques expériences du degré de confiance qu'on devait accorder au dosage de la magnésie et de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Il a d'abord reconnu que 1 partie de sel précipité et récemment formé ne se dissolvait que dans 15293 parties d'eau. La solubilité n'est pas plus forte, même après une digestion prolongée.

Cette solution, traitée par l'ammoniaque, donnait naissance en peu

de temps à un dépôt sensiblement cristallin. D'où il résulte que l'addition de l'ammoniaque diminue encore la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien : M. Fresenius a fixé, par des expériences directes, le degré d'influence qui revient à la présence de l'ammoniaque. Il faut 44330 parties d'eau ammoniacale pour dissoudre une partie de sel.

Mais le sel ammoniac dissous dans cinq parties d'eau exerce une action précisément inverse de celle qui appartient à l'ammoniaque caustique. Une partie de phosphate ammoniaco-magnésien se dissout dans 7548 parties de la solution d'hydrochlorate d'ammoniaque qui vient d'être indiquée. Mais l'ammoniaque réduit beaucoup cette influence dissolvante du sel ammoniac. Une partie de sel exige en effet 15627 d'eau contenant tout à la fois de l'ammoniaque et du sel ammoniac.

De sorte que, 1 partie de phosphate ammoniaco-magnésien se dissout dans :

15293 p. d'eau pure.
44330 p. d'eau ammoniacale.
7548 p. de solution aqueuse d'hydrochlorate d'ammoniaque.
15627 p. d'eau contenant de l'ammoniaque et du sel ammoniac.

On voit qu'il faut éviter dans la détermination de l'acide phosphorique ou de la magnésie, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, la présence des sels ammoniacaux. L'addition de l'ammoniaque augmente les chances favorables au dosage.

Dans deux déterminations de magnésie que M. Fresenius a faites en agissant sur le sulfate de magnésie anhydre, les nombres de l'expérience se sont rapprochés autant que possible des nombres du calcul.

Calcul.	Expériences.
34,01 de magnésie	34,06 — 34,02.

78. — Description d'un appareil propre à distiller le zinc ; par M. Levol (*Revue scientifique*, t. XIX, p. 326).

M. Levol a trouvé très-commode de distiller le zinc dans un creuset percé à son fond d'une ouverture circulaire, à travers laquelle passe à frottement un tube de terre ou de porcelaine. Le tube s'élève perpendiculairement au centre du creuset, et demeure

ouvert à ses deux orifices. On lute les jointures avec de l'argile détrempée, puis on coule le zinc dans la cavité du creuset qui se trouve ménagée autour du tube. On applique ensuite le couvercle du creuset, qui est soigneusement luté, puis on chauffe. La vapeur de zinc s'échappe par le tube et vient se condenser à la partie inférieure, où elle traverse le cendrier du fourneau. On préserve le bassin où tombe le métal de la chute des cendres du foyer, au moyen d'une feuille de tôle percée en regard de l'orifice intérieur du tube.

79.—Recherches sur quelques sels de zinc; par M. J. Isidore Pierre (*Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris*, 11 août 1845).

L'auteur de ce travail a reconnu que le sulfate de zinc cristallisé qui retient comme on sait 7 équivalents d'eau et se représente par SO^3, ZnO, 7HO, lorsqu'il cristallise au-dessous de + 15°, ne renferme plus que 5 équivalents d'eau lorsqu'on le fait cristalliser de + 45° à + 50°.

Sa formule est alors :

$$SO^3, ZnO, 5HO.$$

M. Kuhn avait déjà signalé la formation de ce degré d'hydratation dans l'action de l'alcool sur le sulfate cristallisé.

L'alcool anhydre forme avec le sulfate de zinc un sulfate à 2 équivalents d'eau, et l'action de la chaleur à + 100° détermine la formation d'un sulfate monohydraté, de sorte qu'on connaît actuellement :

$$SO^3, ZnO, 7HO.$$
$$SO^3, ZnO, 5HO.$$
$$SO^3, ZnO, 2HO.$$
$$SO^3, ZnO, HO.$$

Le sulfate de magnésie présente tous les degrés d'hydratation correspondants. (Voir *Annuaire de chimie*, 1845, p. 70.)

Mais un fait de constitution fort intéressant et entièrement nouveau s'est présenté à M. Pierre dans l'examen du sulfate double de zinc et de potasse.

On obtient ce sel en mélangeant ensemble des dissolutions chaudes de bisulfate de potasse et de sulfate de zinc, contenant la potasse et le zinc dans le rapport d'équivalent à équivalent. Le sel cristallise

en belles tables parallélogrammiques, très-minces, d'un blanc de lait ; il est soluble dans deux fois et demi son poids d'eau bouillante, mais beaucoup moins soluble dans l'eau froide ; de + 180 à + 200°, il perd son eau sans fondre dans son eau de cristallisation.

Ce sel double se représente par :

$$SO^3, ZnO, 7HO + SO^3, KO.$$

Il est manifestement formé par la réunion des deux sulfates. Le sulfate de zinc ne perd rien de son eau dans sa combinaison avec le sulfate de potasse : ce fait est tout à fait contraire aux résultats analytiques qui n'admettent que 6 équivalents d'eau dans ce sulfate double ; il ne permet plus en outre de considérer, à la manière de M. Graham, le sulfate de potasse comme remplaçant 1 équivalent d'eau du groupement primitif SO^3, ZnO, 7HO.

Il devient curieux de rechercher, comme M. Pierre se propose de le faire, s'il y a aussi erreur dans la constitution hydrique des sulfates doubles de potasse ou d'ammoniaque et de magnésie, de cobalt, de nickel, de manganèse, etc.

Le sulfate double de zinc et d'ammoniaque, analysé par M. Pierre, contient aussi 7 équivalents d'eau.

$$SO^3, ZnO, 7HO + SO^3, AzH^3, HO.$$

Ces deux faits de constitution sont très-importants pour l'étude des combinaisons successives.

On peut obtenir aussi un sulfate double de magnésie et de zinc qui contient 14 équivalents d'eau, et qu'on peut considérer comme formé de l'union de deux sulfates.

$$SO^3, ZnO, 7HO + SO^3, MgO, 7HO.$$

Ce sel cristallise en beaux prismes rhomboïdaux obliques qui, par la pression, se subdivisent en aiguilles d'une extrême finesse. Ces prismes s'implantent sous des angles d'environ 118 à 170 degrés.

Ce sel fond et se déshydrate de + 100 à + 120° ; à + 200° il retient encore 2 équivalents d'eau qui ne s'enlèvent que vers 250 ou 260 degrés.

Le sulfate double de zinc et de magnésie cristallisé au-dessus de

35 degrés retient 10 équivalents d'eau et se représente par l'union des deux sulfates à 5 équivalents d'eau :

$$SO^3, ZnO, 5HO + SO^3, MgO, 5HO.$$

Les chlorures doubles de zinc et de potassium, de zinc et d'ammonium, analysés par M. Pierre, sont anhydres.

Schindler, dont les indications ne se confirment pas toujours, avait admis 1 équivalent d'eau dans chacun de ces chlorures.

80. — Note sur l'oxysulfure de zinc ; par M. Rammelsberg (*Annalen der physik und chemie*, t. LXIV, p. 185).

Il se forme, dans les traitements des minerais de zinc, un oxydosulfure jaune, cristallisant en prismes à six pans, réguliers, d'une densité de 3,909. Il se rapproche de la blende par sa densité et sa forme cristalline.

Sa composition est en rapport avec la formule :

$$4ZnS + ZnO.$$

81. — Action du zinc sur le phosphate acide de soude ; par M. Trommer (*Journal für prak. chemie*, t. XXXIV, p. 242).

Si on ajoute à un fragment de phosphate acide de soude fondu au chalumeau, une petite quantité de zinc et qu'on chauffe le tout jusqu'au rouge intense, on remarque un dégagement de bulles gazeuses, qui éclatent à la surface de la masse, et brûlent avec une flamme très-vive. On pourrait considérer cette flamme comme étant produite par le zinc qui se volatilise et brûle vers 400°. Cependant, en examinant les choses de plus près, on voit que ce phénomène lumineux est tout différent de la combustion du zinc; de plus, on ne remarque pas de traces d'oxyde de zinc sur le charbon; et enfin, le phénomène lumineux dure même lorsque la masse commence à se refroidir, ce qui prouve que le corps qui produit ce phénomène est plus volatil et plus combustible que le zinc. A la couleur de la flamme et aux anneaux blancs qui s'élèvent pendant la combustion, on reconnaît que le phosphore est la cause du phénomène; on peut d'ailleurs le recueillir pendant la combustion dans un appareil convenablement disposé.

Cette réaction au chalumeau permet de découvrir des traces de zinc dans les alliages : la présence du zinc devient surtout manifeste, lorsqu'on chauffe l'alliage avec le phosphate acide de soude dans un tube de verre fermé par un bout ; il se forme alors une pellicule jaune d'oxyde de phosphore dans l'intérieur du tube.

82. — Réactif sensible du manganèse ; par M. Walter Crum (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LV. p. 219).

Le procédé proposé par M. Crum consiste à chauffer du peroxyde de plomb avec de l'acide nitrique étendu ; on ajoute alors la solution manganique : la liqueur prend aussitôt la couleur rouge pourpre intense de l'acide permanganique. Cette coloration devient surtout apparente lorsque l'excès de peroxyde s'est déposé.

A l'aide de ce réactif, M. Crum a pu constater la présence des traces de manganèse dans la chaux ordinaire et dans le marbre blanc.

83. — Moyen de séparer le fer du manganèse ; par M. Kemp (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXV, p. 519). — Herschel (*ibid.*, 3e série, t. XXVI, p. 35).

Pour séparer le fer du manganèse, M. Kemp a employé une méthode indiquée depuis longtemps par J. Herschel.

On traite avec précaution le sel soluble de manganèse souillé de fer par un oxyde ou carbonate alcalin. Le fer se précipite tout d'abord, et le sel de manganèse reste pur.

Quand il s'agit de se procurer, pour les arts, des sels de manganèse exempts de fer, on peut filtrer tout simplement la dissolution chaude à travers une couche de chaux.

Le fer, en proportion même considérable, peut être ainsi séparé d'une solution qui ne contient que quelques centièmes de manganèse.

84. — Note sur la préparation du fer réduit par l'hydrogène ; par M. A. Thibierge. — **Note sur le même sujet ;** par MM. Soubeiran et Dublanc (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VIII, p. 132 et 187).

Ces deux notes ont pour objet de fournir des renseignements précis sur la préparation du fer métallique usité en pharmacie. Les appareils décrits n'ont d'ailleurs rien qui les distingue de ceux à l'aide desquels on dessèche et purifie le gaz hydrogène. On peut très-bien opérer en grand, dans des tuyaux de fonte. Le safran

de mars astringent paraît convenir pour obtenir un fer divisé. MM. Soubeiran et Dublanc ont aussi remarqué que l'oxalate de fer, calciné et chauffé ensuite dans un courant d'hydrogène, donne un fer réduit de la plus grande beauté.

85. — Préparation de l'oxyde noir de fer; par M. Philipps (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VIII, p. 273).

M. Philipps a conseillé de préparer l'hydrate de peroxyde de fer, en mélangeant ensemble des dissolutions faites chacune d'un équivalent de carbonate de soude et de sulfate de protoxyde de fer; il ajoute au mélange en dissolution bouillante un équivalent de chlorate de potasse. Mais, si au lieu d'ajouter la quantité de chlorate nécessaire, on en met un peu moins, on obtient de l'oxyde noir magnétique.

86. — Sur l'éthiops martial; par M. Charles Buchner (*Repertorium für die pharmacie*, t. XXXVII, p. 1).

Voici l'analyse de l'éthiops martial, préparé d'après la pharmacopée bavaroise :

Carbone	8,334
Peroxyde de fer	47,466
Protoxyde de fer	21,366
Fer métallique	22,834
	100,000

ce qui correspond à peu près à la composition du fer magnétique.

L'éthiops martial, préparé d'après la méthode de Lémery, se compose d'après M. Buchner de :

Protoxyde de fer	8,090
Acide carbonique	4,990
Peroxyde de fer	86,780
	99,860

plus une petite quantité d'eau.

87. — Sur la préparation et la composition du perchlorure de fer neutre cristallisé, et de quelques produits basiques qui en dérivent ; par M. Wittstein (*Repertorium für die pharmacie*, t. XXXVI, p. 31).

On met en contact une partie de fils de fer et 4 parties d'acide hydrochlorique pur de 1,13 ; on chauffe jusqu'à ce que la réaction cesse. On filtre, on lave le fer restant avec soin, on le dessèche, puis on le pèse. On ajoute à la liqueur verte 2 parties d'acide hydrochlorique et une partie d'acide nitrique de 1,20, on chauffe tant que les vapeurs rutilantes se montrent, on évapore enfin la liqueur jusqu'à ce que la masse pèse 4 fois autant que le fer dissous. Le produit est ensuite disposé au-dessous d'une cloche, à une température peu élevée. Après quelques jours, la solution sirupeuse se change en une masse de cristaux qui ont la forme de tables rhomboédriques. Le produit doit être renfermé à l'abri de l'humidité. Son analyse montre qu'il est formé de $Fe^2Cl^3 + 6HO$.

En chauffant ce sel il perd de l'acide hydrochlorique et de l'eau, et laisse un résidu de 50 pour 100. Ce résidu est rouge, déliquescent, décomposable par la chaleur, en chlore, chlorure de fer et oxyde pur ; traité par l'eau ou par l'alcool et l'éther, il abandonne une partie soluble.

L'analyse a montré que ce résidu produit par l'action de la chaleur se composait de :

$$Fe^2Cl^3 + Fe^2O^3 + Fe^2O^3, HO,$$

sans doute à l'état de mélange.

Une dissolution de protochlorure de fer, abandonnée à l'air, donne un produit basique de composition constante ; il se dépose sous forme de poudre d'un brun jaune, que les lavages à l'eau décomposent, et qui finit par donner du peroxyde pur. Lorsqu'on exprime ce composé basique entre des feuilles de papier, sans le laver, et qu'on le dessèche à + 50°, on trouve qu'il renferme :

$$Fe^2Cl^3 + 6Fe^2O^3 + 9HO.$$

88. — Sur la préparation de l'iodure de fer ; par M. Cop (*Repertorium für die pharmacie*, t. XXXVII, p. 393).

On broie ensemble, dans un large mortier, 4 parties d'iode et 2 parties d'eau ; puis on ajoute rapidement une partie de limaille de

fer; il se produit assez de chaleur pour que quelquefois une partie de l'iode se dégage à l'état de vapeur; le mélange devient fluide; pour lui enlever l'excès de fer on le dissout dans l'eau, et on le filtre; le liquide filtré est, d'après M. Cop, de l'iodure de fer exempt de peroxyde et de periodure.

89. — Composition du ferrum carbonicum des officines; par M. Wittstein (*Repertorium für die pharmacie*, t. XXXV, p. 73).

Il résulte des expériences de M. Wittstein que le *ferrum carbonicum* (obtenu en précipitant le sulfate de fer par le carbonate sodique), est un carbonate neutre hydraté $=FeO\ CO^2+HO$. Ce carbonate se convertit peu à peu à l'air en oxyde de fer hydraté.

L'oxyde de fer qui résulte de cette décomposition, a pour formule :

$$3Fe^2O^3 + 8HO.$$

90. — Séparation de l'oxyde de cobalt de l'oxyde de manganèse; par M. Cloëz (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. VII, p. 157).

M. Cloëz fait connaître un procédé qui pourra être employé avec avantage, pour retirer la petite quantité d'oxyde de cobalt contenu dans certains oxydes de manganèse. Ce procédé consiste à traiter la dissolution métallique bien neutre par un excès de polysulfure de calcium ou de potassium. Le sulfure de cobalt se dissout en entier dans ce réactif; le sulfure de manganèse, au contraire, y est complétement insoluble.

91. — Sur l'outremer cobaltique; par M. Binder (*Revue scientifique*, t. XX, p. 456). — **Note sur la fabrication de l'outremer artificiel en Allemagne;** par M. Pruckner (*Revue scientifique*, t. XXI, p. 139).

Ces deux notes renferment surtout des détails technologiques, pour lesquels nous renvoyons aux articles mêmes des auteurs.

M. Elsner s'est aussi occupé de déterminer la proportion de soufre contenue dans le bleu d'outremer. Ses analyses donnent un chiffre plus élevé que celui qui avait été fourni par M. Varrentrapp; ce dernier n'admet que 1,68 0/0 de soufre. M. Elsner en trouve jusqu'à 4 0/0, indépendamment de l'acide sulfurique, qui varie de 3,85 à 3,40 0/0.

92. — Sur le protoxyde de nickel ; par M. A. Genth (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LIII, p. 139).

En examinant les produits obtenus par la fusion des schistes cuivreux de Riechelsdorf, M. Genth a trouvé la surface d'un cuivre noir, impur, tapissée de petits octaèdres réguliers, microscopiques, opaques, d'un éclat métallique, et non attirables à l'aimant; leur dureté est intermédiaire à celle du spath calcaire et du spath fluor; leur densité =5,745.

Ces cristaux sont inattaquables par les acides nitrique et hydrochlorique, et par l'eau régale; ils ne se dissolvent que difficilement dans l'acide sulfurique bouillant. Fondus avec le sel de phosphore, ils communiquent au verre la couleur caractéristique du nickel; avec le bisulfate de potasse on obtient une masse jaune citron, soluble dans l'eau. Cette solution présente toutes les réactions du protoxyde de nickel.

Réduits dans un courant d'hydrogène, ces cristaux ont donné du nickel métallique et de l'eau.

M. Genth leur a d'ailleurs trouvé la composition du protoxyde de nickel.

Oxygène	100
Nickel	369,72.

93. — Note sur un composé nouveau de sulfate de cuivre et de sucre ; par M. Barreswil (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VII, p. 29).

Si l'on mêle deux dissolutions concentrées de sucre et de sulfate de cuivre, il se forme du jour au lendemain, quelquefois au bout de plusieurs heures, un précipité blanc très-légèrement bleuâtre; ce composé est formé de sucre et de sulfate de cuivre; l'analyse a donné la composition suivante :

Sulfate de cuivre anhydre ...	1 équiv.
Eau.....	4
Sucre candi	1

D'après M. Barreswil, le sucre candi de toute pièce pourrait remplacer un équivalent d'eau de cristallisation du sulfate de cuivre. On retire aisément le sucre à l'état cristallisable, en traitant le composé

par l'eau de baryte, qui précipite l'oxyde de cuivre et l'acide sulfurique.

Chauffée en dissolution dans l'eau, cette combinaison dépose d'abord du protoxyde de cuivre, puis du cuivre métallique.

Desséchée à une douce chaleur, et portée graduellement et lentement à 140 degrés, elle perd successivement toute son eau, et laisse pour résidu final du sulfate de cuivre anhydre et du charbon. Cette expérience ne réussit qu'avec une grande difficulté; intermédiairement on obtient divers produits, et entre autres un composé qui, comme le charbon animal, *possède la propriété de décolorer les dissolutions des matières colorantes végétales.*

Lorsqu'on chauffe brusquement le composé de sulfate de cuivre et de sucre à une température qui n'a pas besoin de dépasser 140 degrés, il se boursoufle et acquiert un volume extraordinaire. A une température plus élevée, il entre en ignition, brûle et laisse un résidu de protoxyde de cuivre et de cuivre métallique.

94. — Sur quelques combinaisons nouvelles du perchlorure d'étain; par M. Lewy (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXI, p. 369).

M. Lewy a publié, au sujet du perchlorure d'étain, des recherches qui se rattachent à deux séries de faits bien distincts. Il examine d'abord les combinaisons de ce perchlorure avec d'autres chlorures, puis il donne l'analyse de plusieurs composés signalés par M. Kuhlmann, et dans lesquels le perchlorure d'étain s'unit à différentes substances organiques, l'éther, l'alcool par exemple.

Dans la première partie de ce travail, M. Lewy étudie l'hydratation du perchlorure d'étain; ce composé se combine à 5 équivalents d'eau, et forme ainsi un groupement hydrique qui s'exprime par $SnCl^2$, 5HO. Ce groupement se conserve intact dans le plus grand nombre des chlorures doubles examinés par l'auteur.

C'est absolument ainsi que l'acide oxalique C^2O^3, HO—C^2O^3, 3HO, et l'acide sulfurique monohydraté SO^3,HO tendent à entrer intégralement dans plusieurs combinaisons : la même tendance existe, on le sait, dans plusieurs bases hydriques. Les faits découverts par M. Lewy apportent ainsi une extension très-intéressante à l'ordre de faits que nous signalons.

Quant aux composés formés par le bichlorure d'étain et les substances organiques, ils offrent une variété et une fécondité toute par-

ticulière, ainsi qu'on pourra le remarquer dans le cours des indications de M. Lewy.

Voici d'ailleurs un résumé succinct de cette communication.

En ajoutant une petite quantité d'eau au perchlorure d'étain, tout se prend en une masse cristalline; en y ajoutant une plus grande quantité d'eau, l'hydrate, ainsi formé, se dissout, et, par une évaporation lente, on obtient de nouveaux cristaux, mais dont la forme n'a pu être déterminée à cause de leur déliquescence. Ces cristaux ont donné à l'analyse des résultats correspondant à 5 équivalents d'eau; leur formule est par conséquent représentée par :

$$SnCl^2 + 5HO.$$

En exposant ces cristaux dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ils perdent une certaine quantité d'eau de cristallisation, et l'on finit par obtenir un hydrate qui ne contient que 2 équivalents d'eau, et dont la formule est représentée par

$$SnCl^2 + 2HO.$$

Le perchlorure d'étain possède, comme on sait, des propriétés analogues à celles des acides; il se combine aux chlorures basiques pour former des chlorures doubles, dont la plupart cristallisent avec beaucoup de facilité.

Ces combinaisons renferment toutes des équivalents égaux de perchlorure d'étain et de chlorure métallique.

Les chlorures doubles à base de potassium et d'ammoniaque sont anhydres; mais ceux qui sont formés par le chlorure de sodium, de strontium, de magnésium, de calcium et de baryum renferment tous de l'eau de cristallisation. D'après les analyses que M. Lewy a exécutées jusqu'à présent, tout fait supposer que la quantité d'eau renfermée dans ces dernières combinaisons correspond à 5 équivalents. Ces corps doivent donc être représentés par les formules suivantes :

$$SnCl^2, KCl;$$
$$SnCl^2, AzH^3HCl;$$
$$SnCl^2, NaCl + 5HO;$$
$$SnCl^2, SrCl + 5HO;$$
$$SnCl^2, MgCl + 5HO;$$
$$SnCl^2, CaCl + 5HO;$$
$$SnCl^2, BaCl + 5HO.$$

Toutes ces combinaisons forment de beaux cristaux transparents et très-volumineux. M. de La Provostaye a déterminé la forme cristalline de ces composés :

« *Le chlorure double d'étain et de potassium* présente de très-beaux cristaux de la forme d'octaèdres réguliers.

« *Le chlorure double d'étain et d'ammonium* présente également de très-beaux cristaux d'un volume encore plus considérable, et la forme de ce corps est représentée par des octaèdres réguliers dont tous les angles sont modifiés par les faces du cube.

« *Le chlorure double d'étain et de sodium* n'a pu être déterminé : autant qu'on en pouvait juger, il paraît être formé de petits prismes.

« *Le chlorure double d'étain et de strontium* se présente sous la forme de prismes allongés, cannelés et sans sommets déterminables.

« *Le chlorure double d'étain et de magnésium* semble cristalliser en rhomboèdres de 125 degrés environ. Cette mesure est néanmoins fort incertaine, et approchée de 1 ou 2 degrés seulement. Il a été impossible d'obtenir une mesure plus exacte à cause de la grande déliquescence de cette combinaison.

« *Le chlorure double d'étain et de calcium* est encore plus déliquescent que le précédent; cette combinaison paraît, au premier coup d'œil, cristallisée en cubes. Cependant, en le posant sur le goniomètre et en mesurant deux angles supplémentaires, on a trouvé l'un de 84 à 86 degrés, et l'autre de 94 à 96 degrés. Il est donc probable qu'elle cristallise aussi en rhomboèdres.

« *Le chlorure double d'étain et de baryum* n'a pas été déterminé; mais autant qu'on pouvait en juger, ce composé cristallin offre de petits prismes. »

M. Lewy a étudié aussi les combinaisons du perchlorure d'étain avec plusieurs substances organiques. Ces corps ont été découverts pour la plupart par M. Kuhlmann, qui s'est borné à les produire. M. Lewy les a soumis à l'analyse; il a même cherché à former quelques combinaisons nouvelles, et a trouvé que le perchlorure d'étain s'unit très-facilement avec l'éther oxalique, l'éther benzoïque, le benzoate de méthylène, l'éther acétique, l'acide acétique, l'acide benzoïque; l'essence d'amandes amères, l'urée, le camphre, l'éthal, etc., etc. La plupart de ces combinaisons constituent de très-beaux cristaux; mais leur altération, facile au contact de l'air, et même dans le vide, ainsi que leur purification difficile, n'ont pas

permis jusqu'à présent de fixer la composition de tous ces corps d'une manière bien exacte.

Nous nous bornerons à rapporter les analyses qui ont donné les résultats les plus nets.

La combinaison de perchlorure d'étain, avec l'éther sulfurique, forme des cristaux d'une très-grande beauté ; ce composé s'obtient, comme M. Kuhlmann l'avait déjà indiqué, par le contact des deux corps, soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur. Les cristaux se présentent sous la forme de tables rhomboïdales d'un aspect brillant et d'une netteté parfaite. Ils sont volatils sans décomposition, se dissolvent facilement dans un excès d'éther, et se décomposent au contact de l'eau. L'analyse de ce composé a donné des résultats qui conduisent à la formule

$$2C^4H^5O + SnCl^2.$$

La combinaison du perchlorure d'étain avec l'alcool anhydre a été obtenue en mettant simplement en contact les deux liquides. Pendant le mélange, on a toujours refroidi le liquide au-dessous de 0 degré. La combinaison faite, on l'expose dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique et de la potasse en morceaux. Au bout de quelques jours, la combinaison se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques qui se dissolvent dans un excès d'alcool, de sorte qu'on peut facilement les faire cristalliser de nouveau. Il ne faut cependant pas exposer ces cristaux pendant trop longtemps dans le vide ; sans cela, ils s'altèrent. L'analyse de ce composé a donné les résultats suivants :

$$C^8H^{12}O^5Sn^2Cl^3,$$

qui pourrait se décomposer en :

$$2(C^4H^5O) + 2HO + Sn^2 \begin{cases} Cl^3 \\ O. \end{cases}$$

La combinaison du perchlorure d'étain avec l'éther oxalique a été produite de la même manière que la précédente. En ajoutant de petites quantités de perchlorure d'étain dans l'éther oxalique, il arrive un moment où tout se prend en une masse cristalline. Le composé cristallise sous forme de petites aiguilles groupées autour d'un cen-

tre commun. Ces cristaux s'altèrent très-facilement; et le mieux est de les analyser immédiatement après les avoir formés. Au contact de l'eau, il se régénère de l'éther oxalique.

L'analyse a donné les résultats suivants :

$$C^4H^5O, C^2O^3 + SnCl^2.$$

Pour analyser les diverses combinaisons qui font l'objet de cette note, on a opéré comme il suit : les éléments organiques ont été déterminés par les procédés ordinaires de combustion, au moyen de l'oxyde de cuivre, en terminant cette combustion dans un courant d'oxygène. Pour doser le chlore et l'étain, on a opéré sur une nouvelle quantité de matière; après l'avoir traitée par l'eau en grand excès, on a fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique qui a précipité l'étain à l'état de bisulfure. Ce précipité, recueilli et lavé, a été traité par l'acide nitrique en excès, et converti en acide stannique, dont la proportion a permis de doser l'étain. La liqueur, dont l'étain avait été séparé, a été neutralisée par l'ammoniaque; puis l'hydrosulfate d'ammoniaque a été détruit par l'addition d'une quantité convenable d'oxyde de cuivre. La liqueur filtrée, traitée par l'azotate d'argent, a fourni un précipité de chlorure d'argent qui a été recueilli à la manière ordinaire, et dont la proportion a permis de calculer celle du chlore contenu dans la matière.

95. — Sur un nouveau métal contenu dans les tantalites de Bavière; par M. Henri Rose (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1275).

L'examen consciencieux des tantalites de plusieurs localités et l'étude approfondie de l'acide extrait de ces différents minéraux, ont fait découvrir à M. Henri Rose que l'acide tantalique obtenu des tantalites de Finlande est seul un acide pur, ne contenant pas d'autres substances mélangées; ses caractères ont été décrits par M. Berzelius, et c'est à cet acide seul qu'il faut conserver le nom d'acide tantalique. L'acide obtenu des tantalites de Bavière est composé de deux acides dont l'un ressemble beaucoup à l'acide tantalique retiré des tantalites de Finlande, et qui sera le sujet d'un prochain Mémoire; l'autre ressemble aussi à l'acide tantalique, mais diffère de lui dans beaucoup de points essentiels : c'est l'oxyde d'un métal qui se dis-

tingue des métaux connus. M. Rose le nomme *niobium*, et son acide, *acide niobique*.

L'acide tantalique et l'acide niobique sont deux acides métalliques qui, par leurs propriétés, ressemblent le plus à l'acide titanique et au bioxyde d'étain; ils ont probablement la même composition atomique. Tous les deux calcinés à l'état d'hydrate présentent le phénomène de l'ignition. Tous les deux, avant et après la calcination, sont blancs. L'acide tantalique chauffé se colore légèrement en jaune; l'acide niobique, au contraire, prend une couleur jaune très-prononcée. Après le refroidissement, ils deviennent incolores. L'acide tantalique présente, après la calcination, une poudre blanche sans aucun éclat. L'acide niobique, au contraire, présente des morceaux d'un très-grand éclat, pareil à celui de l'acide titanique, précipité par l'ammoniaque et calciné, avec cette différence que l'acide titanique apparaît avec une couleur brunâtre, tandis que l'acide niobique reste incolore.

Les acides tantalique et niobique se combinent aisément avec les alcalis; fondus avec les carbonates alcalins, ils chassent l'acide carbonique. L'acide niobique forme cependant une combinaison plus fusible.

Ces combinaisons sont solubles dans l'eau, solubles dans un excès de potasse caustique ou de carbonate de potasse, mais difficilement solubles dans un excès de soude caustique ou de carbonate de soude. Cependant le niobate de soude est bien plus insoluble, ou presque insoluble, dans un excès d'une dissolution de soude.

Les acides précipitent de ces dissolutions les acides tantalique et niobique. L'acide sulfurique à chaud précipite les deux acides complétement; mais à froid il précipite l'acide tantalique partiellement, tandis qu'il précipite complétement l'acide niobique. L'acide chlorhydrique à froid ne produit qu'un trouble dans une dissolution de tantalate de soude; un excès d'acide fait même disparaître ce trouble : à chaud il précipite l'acide tantalique, mais incomplétement. Dans une dissolution de niobate de soude, il produit à froid un trouble très-considérable, sans précipiter tout l'acide niobique; mais à chaud il précipite ce dernier d'une manière complète.

L'acide oxalique ne produit aucune réaction dans les deux dissolutions alcalines, tandis que l'acide acétique y produit des précipités.

Le chlorhydrate d'ammoniaque forme des précipités. Si l'on verse dans une dissolution de tantalate de soude, aiguisée par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, une infusion de noix de galle, on détermine un précipité jaune clair. Dans une dissolution de niobate de soude, ce réactif donne naissance à un précipité jaune orange foncé qui a quelque ressemblance avec le précipité que forme, dans les mêmes circonstances, une dissolution d'acide titanique.

Les deux précipités se dissolvent dans les alcalis caustiques.

La teinture de noix de galle est le meilleur réactif pour découvrir de petites quantités d'acide tantalique ou d'acide niobique dans les dissolutions acides ; mais il est à remarquer que la présence de l'acide oxalique ou d'un autre acide organique non volatil, empêche la formation du précipité au moyen de la noix de galle.

Le cyanure de fer et de potassium jaune précipite une dissolution de tantalate de soude, rendue acide par quelques gouttes d'acide sulfurique, en jaune floconneux ; un grand excès d'acide chlorhydrique redissout un peu le précipité. Le même réactif produit dans une dissolution de niobate de soude, un précipité rouge très-prononcé, qui par sa couleur ressemble au précipité que fait naître la noix de galle dans la même dissolution.

Le cyanure de fer et de potassium rouge produit dans une dissolution de tantalate de soude, un précipité blanc floconneux ; dans une dissolution de niobate de soude, un précipité jaune très-prononcé.

Si l'on plonge dans une dissolution de tantalate de soude rendue acide une lame de zinc, rien ne se manifeste ; après quelque temps, il se forme un dépôt blanc, c'est de l'acide tantalique qui se précipite quand l'excès d'acide ajouté vient dissoudre l'oxyde de zinc formé. Dans une dissolution de niobate de soude, rendue acide par un peu d'acide sulfurique ou chlorhydrique, le zinc produit un précipité bleu. Avec le temps, ce précipité passe au brun.

Le perchlorure de tantale, préparé au moyen de l'acide tantalique du charbon et du chlore, est jaune, très-fusible et très-volatil.

Le perchlorure de niobium, préparé de la même manière, est incolore, infusible et très-peu volatil.

Si l'on fait passer sur du perchlorure de tantale un courant de gaz ammoniac sec, il se fait une absorption lente, et le perchlorure s'échauffe moins que ne le font les chlorures métalliques, liquides et volatils, placés dans les mêmes circonstances; ce n'est pas que le

perchlorure n'ait pas une grande affinité pour l'ammoniaque, mais la nouvelle combinaison formée entoure le perchlorure de tantale solide et empêche la réaction de se propager. Si l'on chauffe cette nouvelle combinaison, on obtient du tantale métallique, et en même temps il se dégage du chlorhydrate d'ammoniaque. Chauffé à l'air, il se change en acide tantalique, en présentant le phénomène de l'ignition. La réduction du tantale exige une bien plus grande chaleur que celle du titane, dans des circonstances semblables. Le tantale obtenu se présente sous l'aspect de croûtes noires; l'eau est sans action sur lui.

Le perchlorure de niobium, exposé à l'action de l'ammoniaque sèche, jaunit et s'échauffe fortement, parce que, étant infusible, il présente une plus grande surface à l'action de l'ammoniaque. La nouvelle combinaison chauffée noircit à l'instant en dégageant du chlorhydrate d'ammoniaque. La réduction se fait à une température bien plus basse que celle du tantale. Le métal réduit se présente sous la forme d'une poudre noire. Si on le lave à l'eau pour le débarrasser du chlorhydrate d'ammoniaque, l'eau de lavage passe claire tant que le métal est souillé de chlorhydrate d'ammoniaque; dès qu'on approche du terme de lavage, l'eau se trouble. On pare à cet inconvénient en ajoutant quelques gouttes d'alcool à l'eau de lavage. Chauffé à l'air, il brûle avec ignition et se change en acide niobique blanc. L'acide nitrique et l'eau régale sont sans action sur lui, même en faisant bouillir le tout; mais il est attaqué avec dégagement de vapeurs rutilantes par un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique. Le tantale se comporte, du reste, de la même manière avec les acides.

Si l'on admet pour l'acide tantalique et l'acide niobique la même composition atomique, le poids du niobium est plus élevé que celui du tantale.

M. Henri Rose indiquera sans doute dans son prochain Mémoire la méthode à l'aide de laquelle il est parvenu à séparer l'acide niobique des autres acides métalliques qui l'accompagnent.

Ces données peuvent, en atendant, suffire pour faire voir que le niobium est un métal particulier et bien distinct du tantale.

96. — Note sur les différents états de l'acide arsénieux, et la forme vitreuse en général; par M. Brame (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1107).

M. Brame a reconnu qu'il était facile de dévitrifier l'acide arsénieux en l'exposant à une température peu élevée (126 à 160 degrés).

L'influence de la chaleur s'est encore fait sentir à l'égard de plusieurs autres corps vitreux, et a remplacé l'influence du temps.

Ainsi l'acide borique, porté à une température voisine de celle qui détermine sa fusion, puis placé dans un tube de verre fermé à la lampe, est devenu opaque en quelques jours.

Le borax fondu, légèrement opaque à sa surface, s'est recouvert de véritables cristaux à une température inférieure au point de fusion.

A la température de 100 degrés centigrades, maintenue pendant trois quarts d'heure, des aiguilles prismatiques de soufre, qu'on venait d'obtenir par fusion, et qui étaient transparentes, sont devenues opaques, en formant dans l'intérieur de petits cristaux brillants.

Le sucre d'orge récent s'est à demi fondu à la température de 100 degrés, et par le refroidissement il a donné une masse blanchâtre dure, qui s'est ramollie ensuite et qui présente un grand nombre de petits cristaux à l'intérieur comme à l'extérieur.

Le sucre d'orge ancien, mais à cassure vitreuse, nullement cristalline, est devenu opaque en peu d'instants à la même température, et a cristallisé complétement. Il s'est à peine ramolli à la surface.

Les cristaux de sucre candi blanc se sont ternis à la surface dans les mêmes circonstances; mais ils résistent beaucoup plus que le sucre d'orge.

M. Brame rappelle la transformation du verre qui se dévitrifie par le temps ou par l'action prolongée d'une chaleur peu inférieure à celle qu'il exige pour se fondre, ou bien par des fusions et des solidifications répétées, ou bien encore par une fusion prolongée et un refroidissement lent.

L'auteur de ce travail est porté à croire que les corps se dévitrifient en passant à l'état cristallin; lorsque ce changement de forme se fait au centre de couches encore vitreuses, celles-ci opposent une résistance à l'agrégation et au développement des cristaux, mais la chaleur, le contact passager des dissolvants lèvent cette résistance, et alors les petits cristaux deviennent distincts.

97. — Mémoire sur un nouveau genre de sels obtenus par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les arséniates; par MM. Bouquet et Cloëz (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XIII, p. 44).

En découvrant et créant tout à la fois l'admirable série des sulfo-

sels, M. Berzelius avait reconnu que l'hydrogène sulfuré qu'on fait agir sur un arséniate, remplace l'oxygène du sel par une quantité équivalente de soufre, de telle façon que l'arséniate de potasse AsO^5,KO devient. . . . . AsS^5,KS.

MM. Bouquet et Cloëz ont constaté que la substitution n'atteignait pas en même temps tout l'oxygène contenu dans l'arséniate : deux molécules du groupement se substituent avant les autres et constituent un groupement intermédiaire qui s'exprime par

$$AsO^3, S^2 + KO.$$

Ce sel nouveau contient en outre 2 équivalents d'eau qu'on ne parvient pas à lui enlever par la chaleur.

Voici dans quelles circonstances ce sel prend naissance. On sature à froid de l'eau distillée avec du biarséniate de potasse, et on y fait passer un courant rapide d'hydrogène sulfuré. La liqueur, qui d'abord reste transparente, ne tarde pas à jaunir, puis à précipiter en jaune ; au bout de quelques instants, on voit s'y former des cristaux blancs, qui gagnent le fond du vase où s'opère la réaction ; quand il s'est produit une certaine quantité de cristaux, on ajoute un peu de potasse, de manière à rendre la liqueur légèrement alcaline, et on continue à faire passer de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le sulfure d'arsenic, de jaune qu'il était, ait pris une teinte grise. On arrête alors le dégagement du gaz, on filtre la liqueur et on fait cristalliser dans le vide.

Les cristaux qui se forment sont toujours salis par une poudre d'un jaune sale ; on les en débarrasse par plusieurs lavages et décantations.

On emploie, pour les premiers lavages, l'eau mère elle-même ; on achève avec de l'eau pure.

Ce sel est peu soluble, il est beaucoup plus dense que la poudre qui l'accompagne ; les lavages se font avec la plus grande facilité.

On comprime ensuite les cristaux entre plusieurs feuilles de papier buvard, pour les débarrasser de l'eau dont ils sont imprégnés, et on achève leur dessiccation dans le vide.

Ce sel est très-instable en présence de l'eau et ne peut être dissous et soumis à une seconde cristallisation sans se décomposer. Il se sépare alors du soufre, et la liqueur refuse de cristalliser.

En opérant sur un litre de solution saturée de biarséniate de po-

tasse, il faut faire passer de l'hydrogène sulfuré pendant près de trois heures pour obtenir une quantité notable de produit; on n'obtient jamais une grande quantité de sel, eu égard à celle de l'arséniate employée.

MM. Bouquet et Cloëz donnent au sel qu'ils ont obtenu le nom de sulfoxiarséniate de potasse; il est blanc, cristallisé en petits prismes, qui peuvent quelquefois atteindre la longueur de 1 ou 2 centimètres; il est peu soluble dans l'eau; on ne peut déterminer directement le degré de cette solubilité, car le sel en solution se décompose bientôt, en laissant précipiter du soufre; cette décomposition s'opère même quand on concentre la liqueur dans le vide.

Cependant, si la solution est un peu alcaline, si, de plus, elle est saturée, on peut encore obtenir une cristallisation dans le vide. Le sel n'est pas à la vérité entièrement préservé de la décomposition; mais une partie y échappe et peut cristalliser.

Le sel séché est complétement inaltérable au contact de l'air.

Mais, si on élève la température, il donne, en se décomposant, des produits très-complexes.

Vers 170 degrés, il laisse dégager toute son eau et jaunit sans se fondre.

Chauffé à la flamme de la lampe à alcool, il fond, perd son eau et laisse dégager du sulfure d'arsenic, puis de l'arsenic qui vient se sublimer à la voûte de la cornue en cristaux brillants.

Dans le résidu rouge brun qui reste au fond de la cornue on trouve du sulfate de potasse, et un sulfosel contenant un des sulfures d'arsenic. Ce résidu paraissait contenir aussi un peu d'arséniate de potasse.

Si l'on fait dissoudre une certaine quantité du sel nouveau dans l'eau distillée froide, la liqueur reste transparente pendant quelques minutes; bientôt elle se trouble et prend un aspect opalin. A l'ébullition, la décomposition du sel est complète; il se dégage des traces d'acide sulfhydrique, et il se dépose une poudre jaune, qui quelquefois devient brune; l'analyse de cette poudre a démontré que ce n'était que du soufre.

La liqueur qui surnage le dépôt, claire au moment de sa filtration, se trouble bientôt après. Elle paraît contenir un sulfosel, car l'acide chlorhydrique en précipite du sulfure d'arsenic.

Enfin, si à la liqueur traitée par l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide sulfhydrique, on a instantanément un précipité de

sulfure d'arsenic, ce qui semble indiquer dans la liqueur la présence d'un arsénite.

La solution ne contient pas de sulfate.

Quand on fait bouillir une solution de ce sel avec l'acide chlorhydrique exempt de chlore, il se sépare immédiatement du soufre à l'état pulvérulent; en continuant l'ébullition, ce soufre se rassemble en un globule que l'on peut peser.

Trois expériences ont donné ainsi une quantité de soufre qui représentait à $\frac{1}{2}$ pour 100 près la quantité totale déterminée par des expériences plus rigoureuses : il ne reste dans la liqueur que l'acide arsénieux.

Les acides sulfurique, nitrique, etc., agissent sur le sel de la même manière que l'acide hydrochlorique.

En traitant le sulfoxiarséniate de potasse par le chlorure de plomb dissous, on obtient un précipité blanc exempt de chlorure de plomb. Ce précipité reste blanc pendant quelque temps; on peut même le laver à l'eau froide pendant deux ou trois heures, sans que sa couleur s'altère; mais bientôt il se colore et finit, au bout d'un ou deux jours, par devenir tout à fait noir.

Si, avant cette altération, on traite ce précipité en suspension dans l'eau par quelques gouttes d'acide sulfurique pur, et si l'on filtre la liqueur après quelques minutes de contact, on a une liqueur acide qui ne précipite pas les sels de baryte, et qui bientôt se trouble et laisse déposer du soufre. Il s'était formé sans doute de l'acide sulfoxiarsénique; mais sa prompte altération n'a pas permis de le concentrer, ni même d'étudier ses propriétés à l'état d'isolement.

Le sel de MM. Bouquet et Cloëz paraît correspondre très-exactement au biarséniate de potasse : on a en effet,

Biarséniate de potasse ..... $AzO^5, KO + 2HO$.
Sel de MM. Bouquet et Cloëz... $AzO^3, S^2, KO + 2HO$.

La permanence des deux équivalents d'eau, dans chaque groupement, rend, pour le moment, peu probable tout autre arrangement moléculaire.

98. — Sur le sesquioxyde d'antimoine et l'hydrogène antimonié; (*Journal für prak. chemie*, t. XXXIV, p. 381.) *Extrait d'une lettre de* M. Marchand.

On obtient facilement le sous-oxyde d'antimoine en décomposant

une solution assez concentrée de tartre émétique par une pile de Grove ou de Bunsen. Il se dépose au pôle positif sous forme d'une poudre noire, en même temps que l'eau décomposée fournit un dégagement gazeux abondant.

Cette poudre, recueillie sur un filtre et lavée à l'eau bouillante, présente après dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique, une matière pulvérulente d'un noir de velours prenant un éclat métallique sous le brunissoir.

Bouilli avec l'acide hydrochlorique, ce sous-oxyde se décompose en métal et en oxyde qui se dissout. Il retient opiniâtrément une petite quantité d'eau.

Chauffé au contact de l'air, il devient incandescent et se convertit sans dégagement de vapeur en oxyde d'antimoine (SbO^3) ; en chauffant plus fortement, il se forme de l'acide antimonieux.

La chaleur seule le transforme en antimoine métallique et en oxyde d'antimoine, tous deux fusibles.

L'analyse basée sur cette dernière réaction a donné pour ce sous-oxyde les résultats suivants :

	Calcul.	Expériences.	
Antimoine.....	92,37	92,91	92,51
Oxygène.....	7,63		

qui correspond à la formule Sb^3O^4.

En décomposant une solution concentrée de sel ammoniac par une forte pile, de manière que le pôle négatif soit formé par une lame d'antimoine, M. Marchand a obtenu, dans certaines circonstances qu'il ne définit pas, un gaz qui est probablement de l'hydrogène antimonié et qui jouit de la propriété de s'enflammer spontanément.

99. — Méthode de séparation quantitative de l'étain d'avec l'antimoine; par M. A. Levol (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XIII, p. 125).

M. Levol suppose un alliage d'antimoine et d'étain analogue à ceux qui se rencontrent aujourd'hui si fréquemment dans l'industrie sous les noms de *métal d'Alger*, de *Wolfram*, etc. ; il décrit ensuite son procédé de la manière suivante : « Après avoir réduit l'alliage en lame mince, on en traite à chaud une certaine quantité (2 grammes

suffisent) par l'acide chlorhydrique ; après quelques minutes d'ébullition, on ajoute, par petites quantités à la fois, une solution aqueuse saturée de chlorate de potasse jusqu'à disparition complète de l'alliage ; on précipite ensuite les deux métaux pêle-mêle et complétement, au moyen d'un barreau de zinc distillé ; puis, ce barreau ayant été séparé du précipité avec les soins convenables pour ne rien perdre, on ajoute, sans éliminer le chlorure de zinc, de l'acide chlorhydrique concentré en quantité à peu près égale à celle qui avait été employée primitivement pour dissoudre l'alliage, et l'on fait bouillir afin de redissoudre l'étain. Lorsque l'action est épuisée, c'est-à-dire lorsqu'il ne reste plus que l'antimoine, ce qui a toujours lieu après une heure d'ébullition, ce métal se présente sous forme de poudre noirâtre très-ténue ; on la recueille sur un filtre pesé, et l'on peut immédiatement extraire l'étain des liqueurs par l'hydrogène sulfuré. »

100. — Sur le procédé de M. Levol pour séparer quantitativement l'antimoine de l'étain, par M. Elsner (*Journal für prak. chemie*, t. XXXV, p. 313).

M. Elsner a essayé le procédé de M. Levol ; il assure qu'il a trouvé que ce procédé ne donne pas des résultats tout à fait certains. Ainsi, il a constaté que l'antimoine bouilli avec l'acide chlorhydrique se dissout en partie dans ce dernier, et que, par conséquent, on ne doit pas compter sur l'insolubilité de l'antimoine dans l'acide chlorhydrique, pour le séparer quantitativement de l'étain.

M. Elsner ne dit pas d'ailleurs s'il a observé rigoureusement les circonstances de l'opération décrites avec soin par M. Levol.

101. — Note pour servir à la connaissance des sulfures alcalins, et de leur action sur le sulfure d'antimoine ; par M. Jemsen (*Journal für prak. chemie*, t. XXXIII, p. 326).

M. Jemsen a fait agir diverses proportions de soude, de monosulfure et de polysulfure de sodium sur le protosulfure d'antimoine SbS^3.

Les faits qu'il a consignés dans son travail portent sur les différences qu'on observe entre les sulfures de sodium obtenus par la voie sèche et par la voie humide : sur la précipitation que détermine le sulfate de magnésie dans les sulfures doubles de sodium et d'antimoine ; enfin, sur l'état des liqueurs dans lesquelles on admet, en

solution, différents degrés de sulfuration du sodium. M. Jemsen pense qu'une dissolution de sulfure ne contient jamais que du sulfhydrate de sulfure, du monosulfure ou du pentasulfure de sodium. Il rejette formellement les degrés de sulfuration intermédiaire.

Toutes ces expériences très-minutieuses ne sauraient être analysées; nous sommes obligés de renvoyer au travail original.

102. — Recherches sur quelques composés de bismuth, surtout relativement à la composition de l'oxyde de bismuth; par M. Heintz (*Annalen der physik und chemie*, t. LXIII, p. 55 et 559). — **Sur quelques composés de bismuth;** par M. T. Arppe (*Annalen der physik und chemie*, t. XIV, p. 237).

Il y a trois ans, M. Arppe a publié un travail fort détaillé sur les nombreux degrés d'oxydation que peut présenter le bismuth. Cet essai a reçu les encouragements de M. Berzelius, bien que les résultats de M. Arppe doivent être envisagés comme un indice des combinaisons variées qu'on peut trouver dans ce sujet, plutôt que comme une étude réellement exacte et approfondie de la matière.

Aujourd'hui M. Heintz ajoute des développements analytiques fort intéressants sur les oxydes du bismuth et sur quelques-unes des combinaisons de ce métal. M. Arppe en reprend aussi l'examen, et l'histoire particulière de ces composés se présente avec une extension nouvelle.

Les oxydes de ce métal se rapprochent de plus en plus de la série oxygénée de l'antimoine; mais ce rapprochement n'éclaire pas les faits relatifs à la constitution des composés qui dérivent de l'oxyde de bismuth : Bi^2O^3 ($Bi = 1330, 38$). L'oxyde d'antimoine correspondant (SbO^3) n'a été étudié en effet que dans un petit nombre de composés, dont on n'a pas même cherché à reproduire les termes analogues pour l'oxyde de bismuth. C'est ainsi que l'émétique de bismuth aurait dû être étudié en première ligne.

M. Jacquelain a eu l'idée de comparer les chlorures doubles que forment ces deux métaux; mais il s'est pressé de conclure.

Quant aux sels formés par l'oxyde de bismuth, ils manquent généralement dans la série de l'antimoine, et seraient pourtant bien dignes d'être observés.

Il faut ajouter que de part et d'autre, pour le bismuth aussi bien que pour l'antimoine, on s'est efforcé de rattacher la composition à des formules systématiques admises d'avance et appliquées de force,

pour ainsi dire, à toute espèce de sel. Les composés que produisent ces deux oxydes paraissent propres, au contraire, à fournir des éléments nouveaux aux vues qui portent sur la constitution des oxydes métalliques et sur leur mode de combinaison.

Pour faire comprendre les résultats nouveaux de MM. Arppe et Heintz, nous rappellerons que M. Jacquelain avait démontré l'existence d'une combinaison oxygénée de bismuth qui s'exprime par Bi^2O^4; c'était jusqu'ici le degré d'oxydation le plus élevé sur lequel M. Frémy avait fourni quelques renseignements plus récents. M. Heintz a reconnu qu'en traitant l'oxyde de bismuth, tenu en suspension dans une solution très-concentrée et bouillante de potasse, par un courant rapide de chlore, on obtient une combinaison rouge déjà signalée par M. Arppe. La composition de ce produit, desséché à + 100°, permet de l'envisager comme une combinaison d'acide bismuthique : Bi^2O^5 et de potasse, qui aurait pour formule : Bi^2O^5, KO, HO. Mais, cette combinaison retient toujours, dans les conditions où s'est placé l'auteur, une petite quantité d'oxyde de bismuth dont elle est inséparable : c'est ainsi que M. Heintz est disposé à interpréter ses résultats analytiques dans lesquels il n'a jamais obtenu que 15,20 ou 15,26 pour 100 d'oxygène au lieu de 15,82 que fournit le calcul.

Cette interposition d'une petite quantité d'oxyde de bismuth, qui d'ailleurs échapperait à l'action oxydante du chlore et de la potasse, s'accorde avec un grand nombre de faits analogues. Elle ne doit, en aucune façon, faire rejeter l'existence de l'acide bismuthique dans le composé de M. Heintz. Au surplus il paraît, ainsi qu'on le verra plus loin, que M. Arppe a obtenu des faits décisifs sur l'existence de ce nouveau composé.

L'existence d'un acide bismuthique, Bi^2O^5, vient d'ailleurs confirmer les considérations très-sérieuses qui, pour rapprocher le bismuth de l'antimoine, se fondaient déjà sur la chaleur spécifique du bismuth déterminée par M. Regnault, et sur l'isomorphisme du sulfure de ces deux métaux.

Oxyde de bismuth hydraté (Arppe). — On traite une solution de nitrate de bismuth par la potasse caustique en léger excès, puis on fait digérer la masse alcaline à une température qui ne dépasse pas le point d'ébullition de l'eau. Si la liqueur alcaline était en trop grand excès, l'hydrate, qui est blanc, se changerait en oxyde jaune. Cet hydrate blanc a pour formule : Bi^2O^3, HO.

Bismuthate d'oxyde de bismuth basique (Arppe). — Si l'on fait dissoudre du chlore dans une dissolution de nitrate ou de chlorure de bismuth, et qu'on y ajoute ensuite de la potasse, on obtient un précipité jaune ; c'est un hydrate de bismuthate de bismuth qui se déshydrate par la chaleur et fournit ainsi un composé d'un brun clair qui a pour formule $Bi^2O^5 + 3Bi^2O^3$.

Acide bismutheux ou *peroxyde de bismuth.* — Si l'on fait bouillir l'hydrate jaune, obtenu dans la préparation précédente, avec du chlorure de potasse, il prend l'aspect de l'oxyde puce de plomb. C'est le suroxyde de Stromeyer, dont la composition a été exactement déterminée par M. Jacquelain, Bi^2O^4. M. Arppe n'a pu en séparer même à +150° une petite quantité d'eau d'interposition. On peut l'envisager comme du bismuthate d'oxyde $Bi^2O^5 + Bi^2O^3$.

Acide bismuthique (Arppe). — On l'obtient facilement en ajoutant à l'oxyde jaune de bismuth, provenant du traitement de l'hydrate blanc par la potasse en solution, un grand excès de cette même solution alcaline, concentrée, que l'on fait chauffer, et dans laquelle on dirige un courant de chlore rapide. L'hydrate d'acide bismuthique se dépose sous forme d'une poudre rouge, pesante, mêlée d'un peu d'oxyde qu'on enlève par l'acide nitrique étendu. Il ne faut pas prolonger l'action de ce dernier acide qui décompose l'acide bismuthique, et détermine la formation d'un degré d'oxydation inférieure.

L'acide bismuthique peut être obtenu anhydre lorsqu'on emploie la solution potassique dans un grand état de concentration, mais non en grand excès. Il est brun et ne se combine point à la potasse au sein de laquelle il se forme : lorsqu'on fait bouillir la liqueur dans laquelle il se dépose, il perd sa couleur brune, et prend la couleur rouge de l'acide hydraté.

L'acide bismuthique anhydre se distingue de tous les oxydes du bismuth, en ce que l'acide nitrique le change en un oxyde vert moins oxydé.

Cet oxyde vert est inséparable d'une petite quantité d'eau acide dont la proportion varie de 1,87 à 1,37 pour 100.

M. Arppe représente l'acide bismuthique hydraté pur : Bi^2O^5,HO.

Lorsque l'acide nitrique a converti l'hydrate d'acide bismuthique en un corps jaune orange, on trouve, dans ce dernier produit, une composition qui peut s'exprimer par $3\ (Bi^2O^5,HO) + Bi^2O^3,HO$.

Mais ce produit est précédé de termes d'oxydation intermédiaires,

dans lesquels la proportion relative d'acide bismuthique est, sans doute, plus forte que dans le composé précédent.

Quant à l'oxyde vert provenant de l'acide bismuthique anhydre, il se compose de : $3Bi^2O^5 + Bi^2O^3$. M. Arppe ne fait pas entrer dans la formule la petite quantité d'eau acide que la chaleur expulse.

Bismuthate de potasse (Arppe). — L'hydrate d'acide bismuthique est peu soluble dans la potasse caustique bouillante : les acides précipitent néanmoins de la solution alcaline un bismuthate acide de potasse d'un blanc rougeâtre, qui paraît devoir se représenter par :

$$Bi^2O^5, KO + Bi^2O^5, HO.$$

M. Arppe signale encore une coloration rouge, qui se produirait lorsqu'on fait arriver un courant de chlore dans un mélange d'oxyde de bismuth et de potasse caustique, moyennement concentrée. Mais il n'a pas étudié davantage ce phénomène.

Chlorure de bismuth (Heintz). — Ce sel a été préparé en faisant arriver un courant de chlore sec sur le bismuth métallique, et en chassant l'excès de chlore par un courant d'air atmosphérique. Sa composition se représente exactement par :

$$Bi^2Cl^3.$$

Oxydochlorure (Heintz et Arppe). — Ces deux chimistes ont trouvé à la poudre blanche qui se dépose quand on détruit le chlorure de bismuth par l'eau, la composition que lui avait assignée déjà M. Jacquelain.

$$Bi^2Cl^3 + 2\ Bi^2O^3.$$

Oxydochlorure sexbasique (Arppe). — L'oxydochlorure précédent abandonne, par la chaleur, une partie de son chlorure, et le résidu se représente par :

$$Bi^2Cl^3 + 6Bi^2O^3.$$

M. Arppe indique encore la composition de quelques chlorures doubles, décrits en partie par M. Jacquelain.

$2NaCl + Bi^2Cl^3 + 2HO$,
$2KCl + Bi^2Cl^3$ tables rhomboédriques,
$3KCl + Bi^2Cl^3$,
$2(AzH^3, HCl) + Bi^2Cl^3$ cristaux rhomboédriques,
$3(AzH^3, HCl) + Bi^2Cl^3$ prismes à 6 pans.

Ces composés se forment au sein de liqueurs aiguisées par l'acide hydrochlorique ; on mélange le chlorure alcalin ou ammoniacal à l'oxyde de bismuth dans les proportions équivalentes qui doivent constituer les combinaisons : l'acide hydrochlorique doit être en excès.

Iodure de bismuth (Arppe et Heintz). — Il se forme, en ajoutant de l'iodure de potassium à une dissolution affaiblie de nitrate de bismuth. Le précipité d'un brun noirâtre doit être lavé à l'eau froide. Il ne perd rien de son poids lorsqu'on le chauffe. Sa composition s'exprime exactement par :

$$Bi^2I^3.$$

Les lavages prolongés convertissent l'iodure en un composé qui correspond à l'oxychlorure.

$$Bi^2I^3 + 2Bi^2O^3.$$

M. Arppe décrit encore plusieurs combinaisons intéressantes de l'iodure de bismuth, tant avec l'acide hydriodique qu'avec l'iodure de potassium.

En évaporant une dissolution d'iodure de bismuth dans l'acide hydriodique, au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient des cristaux octaédriques à base rhombe, qui se délitent à l'air, et que l'eau décompose sans séparer l'iode. Ces cristaux ont pour formule :

$$Bi^2I^3 + HI + 8HO.$$

L'iodure de bismuth se dissout dans l'iodure de potassium, et donne un sel double qui cristallise en tables rhombes fort minces. Ce sel renferme :

$$2KI + Bi^2I^3 + 4HO.$$

En mêlant l'hydriodate d'iodure de bismuth à l'iodure de potassium, et en évaporant, il se forme de petits cristaux noirs complétement solubles dans l'eau, et qui semblent devoir se représenter par :

$$4KI + Bi^2I^3 + HI.$$

Ces cristaux se décomposent par la chaleur et laissent un résidu rouge qui est composé de :

$$4KI + Bi^2I^3.$$

Sulfates de bismuth. — M. Heintz n'a pu obtenir que deux sulfates de bismuth.

Lorsqu'on dissout l'oxyde de bismuth dans l'acide sulfurique, on n'obtient pas un produit de composition constante. En chauffant fortement la masse saline qui prend naissance, elle se convertit en un sulfate basique jaune lorsqu'il est chaud, et blanc lorsqu'il est refroidi.

Ce sel est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides nitrique et sulfurique; il est composé de :

$$Bi^2O^3, SO^3.$$

En traitant une solution acide de nitrate de bismuth par l'acide sulfurique, on obtient, quelle que soit la concentration des liqueurs, un sel en aiguilles qui se représente par :

$$Bi^2O^3 + 2SO^3 + 3HO = Bi^2O^3, SO^3 + SO^3, 3HO.$$

Ce dernier sel, lavé à l'eau froide, donne le premier sel basique hydraté; l'oxyde de bismuth et l'acide sulfurique semblent y conserver chacun un équivalent d'eau :

$$Bi^2O^3 + SO^3 + 2HO = Bi^2O^3, HO + SO^3, HO.$$

Sulfate double de bismuth et de potasse. — En traitant une solution concentrée de nitrate de bismuth dans l'acide nitrique, par une solution de sulfate neutre ou de sulfate acide de potasse, on obtient un précipité qui contient de la potasse : le sulfate de soude ne donne pas de précipité semblable. Les résultats analytiques obtenus par M. Heintz sur le sulfate double de potasse et de bismuth, laissent quelques doutes sur la constitution définitive de ce composé, qui paraît devoir se représenter par :

$$Bi^2O^3 + 3SO^3 + 3(KO, SO^3).$$

M. Heintz a décrit et analysé un autre sulfate double qui a pour formule :

$$Bi^2O^3 + 2SO^3 + 2\,(KO,SO^3) + HO.$$

Nitrate de bismuth. — Le nitrate de bismuth, qui cristallise très-bien, ne peut être desséché par la chaleur : M. Heintz a trouvé une quantité d'eau qui excède légèrement celle du calcul, et qui s'explique assez par l'état du sel; il a dosé en outre l'azote, ce qui donne un intérêt particulier à ses résultats analytiques, lesquels l'ont conduit à la formule :

$$3AzO^5 + Bi^2O^3 + 9HO,$$

ce qui peut se disposer ainsi :

$$AzO^5, Bi^2O^3 + 2AzO^5, 4HO, \frac{HO}{2},$$

c'est-à-dire que l'acide nitrique se combinerait d'abord à l'oxyde de bismuth hydraté, avec élimination d'eau de part et d'autre, et 2 équivalents d'acide nitrique hydraté s'ajouteraient ensuite à cette première combinaison.

Le premier membre de la formule précédente paraît se produire dans l'action de l'eau sur le nitrate cristallisé. Ce produit, qui constitue le *blanc de fard* ou nitrate de bismuth basique, est de composition assez variable, selon que les lavages ont été plus ou moins prolongés; mais les analyses de M. Heintz portent à croire que ces variations oscillent autour d'un produit de composition régulière.

$$AzO^5, HO + Bi^2O^3.$$

Carbonate de bismuth. (Heintz.) — En traitant une solution de nitrate de bismuth dans l'acide nitrique par une solution de carbonate de soude, on obtient un précipité blanc qui ne perd pas sa couleur par l'ébullition, et se distingue ainsi de l'hydrate. On peut très-bien le purifier par les lavages; il contient :

$$CO^2 + Bi^2O^3.$$

Oxalate de bismuth. (Heintz.) — L'acide oxalique pur, ajouté à une dissolution acide de nitrate de bismuth, donne naissance à un produit cristallin, qui cède aux lavages par l'eau, une forte quantité d'acide oxalique, et laisse ensuite une poudre cristalline, inaltérable au contact de l'eau, et se représentant dans sa composition par :

$$4C^2O^3 + 2Bi^2O^3 + 3HO = 3C^2O^3 + 2Bi^2O^3 + C^2O^3, 3HO.$$

Avant d'entrer dans l'examen des composés du bismuth qui viennent d'être indiqués, M. Heintz a cherché à produire un degré de combinaison inférieur à celui de l'oxyde connu Bi^2O^3. Il n'a obtenu aucun résultat satisfaisant, soit en traitant le chlorure de bismuth par un courant d'hydrogène, soit en chauffant l'oxalate à une chaleur modérée. Peut-être l'oxyde de bismuth serait-il susceptible de se réduire par la voie humide, comme l'oxyde de cuivre, mais M. Heintz ne l'a point essayé. Avec le sulfure il a été plus heureux, et en calcinant longtemps un mélange de soufre et de bismuth, il a obtenu le sulfure représenté par BiS. C'est le même composé que MM. Werther et Arppe avaient obtenu déjà par la même méthode.

En résumant les composés décrits par MM. Arppe et Heintz, on peut en former le tableau suivant :

Oxyde de bismuth anhydre.....	Bi^2O^3 (Bi = 1330, 38).
Oxyde hydraté.....	Bi^2O^3, HO.
Bismuthate de potasse de M. Heintz.	Bi^2O^5, KO, HO.
Acide bismuthique de M. Arppe...	Bi^2O^5, HO.
— — anhydre.....	Bi^2O^5.
Bismuthate acide de potasse	Bi^2O^5, KO + Bi^2O^5, HO.
Acide bismutheux (peroxyde)....	$Bi^2O^4 \times 2 = Bi^2O^5, Bi^2O^3$.
Bismuthate d'oxyde hydraté, jaune.	3(Bi^2O^5, HO) + Bi^2O^3, HO.
Bismuthate d'oxyde, anhydre, vert.	$3Bi^2O^5 + Bi^2O^3$.
Chlorure de bismuth.....	Bi^2Cl^3.
Oxydochlorure.....	$Bi^2Cl^3 + 2Bi^2O^3$.
Oxydochlorure sexbasique.....	$Bi^2Cl^3 + 6Bi^2O^3$.
Chlorures doubles.....	$2NaCl + Bi^2Cl^3 + 2HO$.
— —	$2KCl + Bi^2Cl^3$.
— —	$3KCl + Bi^2Cl^3$.
— —	$2(AzH^3, HCl) + Bi^2Cl^3$.
— —	$3(AzH^3, HCl) + Bi^2Cl^3$.
Iodure de bismuth	Bi^2I^3.
Oxydoiodure	$Bi^2I^3 + 2Bi^2O^3$.
Hydriodate d'iodure	Bi^2I^3, HI + 8HO.
Iodure double.....	$2KI + Bi^2I^3 + 4HO$.
Hydriodate d'iodure double	$4KI + Bi^2I^3 + HI$.
Iodure double.....	$4KI + Bi^2I^3$.
Sulfate de bismuth basique, anhydre.	SO^3, Bi^2O^3.
— — hydraté.	SO^3, HO + Bi^2O^3, HO.

Sulfate acide	$SO^3, Bi^2O^3 + SO^3, 3HO$.
Sulfates doubles.....	$3SO^3 + Bi^2O^3 + 3(SO^3KO)$.
— —	$2SO^3 + Bi^2O^3 + 2(SO^3KO) + HO$.
Nitrate basique	AzO^5, HO, Bi^2O^3.
Nitrate acide.....	$AzO^5, Bi^2O^3 + 2AzO^5, 4HO\frac{HO}{2}$.
Carbonate	CO^2, Bi^2O^3.
Oxalate	$3C^2O^3 + 2Bi^2O^3 + C^2O^3, 3HO$.
Sulfure de bismuth.....	Bi^2S^2.

103. — Observations sur le sesquioxyde de chrome et ses modifications isomériques ; par M. H. Lœwel (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. VII, p. 321, 401 et 424). — **Note sur les chlorures de chrome ;** par le même (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XV, p. 47).

On avait admis jusqu'ici deux modifications isomériques pour expliquer les colorations que présentent les sels de chrome. M. Lœwel pense qu'il en existe un plus grand nombre : il en admet quatre : trois dans lesquelles 1 équivalent de sesquioxyde de chrome est combiné à 3 équivalents d'acide, et qui donnent des solutions : 1° verte, 2° bleu violet, 3° rouge carmin. Dans la quatrième modification, qui donne une solution verte, l'équivalent de sesquioxyde de chrome serait combiné seulement à 2 équivalents d'acide. Cette quatrième modification serait plus simplement une combinaison en proportion différente du sesquioxyde fournissant les dissolutions vertes.

L'étude des hydratations aurait fourni des données intéressantes sur ces différents états isomériques; mais M. Lœwel n'ajoute rien, par ses expériences, à ce point capital de la question. Il se contente de le discuter, et de le trancher par la négative. De sorte que tout le travail assez long et assez diffus de M. Lœwel se borne à peu près à une énumération des couleurs que présentent les dissolutions et les précipités des sels de sesquioxyde de chrome.

Nous en extrayons néanmoins quelques indications sur la préparation des composés chromiques.

Alun de chrome. — On dissout 50 grammes de bichromate de potasse dans 850 grammes d'eau ; on y ajoute 80 grammes d'acide sulfurique concentré, et lorsque ce mélange est refroidi on verse de 20 à 25 grammes d'alcool. La réaction s'établit avec chaleur : au bout de quelques heures, la liqueur d'un gros vert se refroidit. Le

lendemain, la couleur a changé. En la regardant par transmission en couches minces, elle est d'un gros bleu, reflétant du pourpre et du vert. A la lumière d'une bougie, elle est d'un rouge pourpre par transmission. Tout le bichromate de potasse est transformé en alun de chrome, qui, par l'évaporation spontanée, cristallise en octaèdres.

La dissolution de cet alun se fait à froid dans sept parties d'eau environ : elle est d'un bleu pourpre ou violet; elle devient verte par la chaleur : si l'on fait dissoudre 50 grammes d'alun de chrome dans 40 grammes d'eau, et qu'on maintienne l'ébullition pendant 15 ou 20 minutes, le sel ne se décompose pas; mais l'alun se reforme lentement et cristallise au bout de quelques jours.

Sesquichlorure de chrome. — Lorsqu'on fait dissoudre 50 grammes de bichromate de potasse dans 780 grammes d'eau chaude, et qu'on ajoute à la dissolution froide 150 grammes d'acide hydrochlorique fumant, mélangé à 20 grammes d'alcool, il s'établit une réaction analogue à la précédente. La liqueur d'abord verte est le lendemain d'un gros bleu reflétant du vert et du violet; à la lumière d'une bougie, elle paraît rouge pourpre. Elle se colore de nouveau en vert lorsqu'on la chauffe de 65 à 70°. La liqueur consiste en un mélange de chlorure de potassium et de sesquichlorure de chrome, qui ne se combinent pas. Le premier de ces sels cristallise seul. En évaporant à siccité, on a un résidu salin, poreux, d'un pourpre violet, se délitant en une liqueur verte.

Nitrate de sesquioxyde de chrome. — On dissout 50 grammes de bichromate de potasse dans 790 grammes d'eau; on y ajoute 140 grammes d'acide nitrique concentré et 20 grammes d'alcool. La réaction s'établit et donne le lendemain une liqueur bleue tirant sur le pourpre ou le violet. La liqueur devient verte lorsqu'on la porte à l'ébullition; mais, en se refroidissant, elle devient promptement bleu violet. Sa coloration verte n'existe ainsi que peu de temps; la coloration violette est au contraire presque permanente et facile à obtenir. Aussi le nitrate devient-il facilement le point de départ des combinaisons qui se rattachent à la modification violette.

La coloration double, qui se manifeste dans les trois réactions qui viennent d'être indiquées, établit que l'oxyde de chrome, combiné aux acides sulfurique, hydrochlorique et nitrique, peut donner à volonté des solutions vertes ou violettes. Mais, en l'absence d'analyses, cette conclusion est réellement la seule qu'on soit en droit d'établir, et elle n'offre guère de nouveauté.

La modification rouge que M. Lœwel considère comme un troisième état isomérique de l'oxyde de chrome est fondée sur les colorations amarantes que l'addition de l'ammoniaque caustique en excès fait prendre aux dissolutions précédentes. Les détails qu'il faut lire dans le travail original n'établissent nullement cette troisième modification. On y reconnaît seulement que l'hydrate de sesquioxyde de chrome ne saurait se dissoudre isolément dans l'ammoniaque ou dans les sels ammoniacaux, et se dissout seulement dans un sel ammoniacal, rendu caustique par l'ammoniaque. Se forme-t-il, dans cette circonstance, un oxyde de chrome ammoniacal qui se combinerait aux sels ammoniacaux ? Cette pensée ne s'est point présentée à l'esprit de M. Lœwel, et il se pourrait pourtant qu'il en fût ainsi. Il est inutile d'insister pour montrer tout le vide que laisse ici l'absence des analyses.

M. Lœwel fait ensuite quelques remarques sur la coloration des hydrates d'oxyde de chrome précipités par l'ammoniaque en petit excès. L'aspect de ces hydrates varie depuis le gris verdâtre clair jusqu'au gris vert noir. La dilution de la liqueur exerce de l'influence sur cette coloration : elle est foncée dans un liquide étendu; claire dans une liqueur concentrée.

Ces hydrates chauffés de 200 à 250 degrés brunissent et finissent par devenir noirs. Ils perdent leur eau et absorbent de l'oxygène. Il se fait ainsi du chromate d'oxyde de chrome. Mais si l'on chauffe au rouge naissant, l'oxygène absorbé se dégage, et de noir l'oxyde de chrome devient vert-pré, ainsi que M. Berzelius l'a remarqué le premier.

La dissolution des hydrates d'oxyde de chrome dans les acides présente les particularités suivantes ; si l'acide a bouilli sur de l'oxyde de chrome en excès, il se forme des sels verts permanents, dont l'ammoniaque précipite un oxyde gélatineux gros vert, insoluble dans l'ammoniaque. Ces sels verts permanents contiennent moins d'acide que les dissolutions indiquées précédemment, et, chose assez remarquable, le nitrate de ces composés basiques ne redevient violet que difficilement, même par un excès d'acide nitrique. M. Lœwel fonde sur ces faits sa quatrième modification isomérique de l'oxyde de chrome. Comme le sulfate basique qui se forme dans ces circonstances a été analysé par M. Schrœtter, et représenté par lui comme une combinaison de 2 équivalents d'acide, avec un équivalent de sexquioxyde, M. Lœwel admet que dans cette modification

isomérique, la proportion des acides nitrique et hydrochlorique s'établit aussi dans le même rapport.

L'oxyde de chrome dissous par la potasse, puis traité par l'acide nitrique en excès, donne ensuite par une addition d'ammoniaque, le précipité gros vert gélatineux fourni par les sels basiques précédents, et caractéristiques, suivant M. Lœwel, de la quatrième modification isomérique.

Ce travail se termine par quelques faits et considérations sur la décomposition du sesquichlorure vert de chrome lorsqu'on l'évapore et le décompose par la chaleur. Ce sel a, comme on le sait, pour formule

$$Cr^2O^3 + 3ClH + 9HO.$$

M. Moberg a reconnu que soumis à une chaleur de + 150°, il perd un équivalent d'acide hydrochlorique, ainsi qu'une partie de son eau, et forme un composé gris rougeâtre qui a pour formule

$$Cr^2O^3 + 2Cr^2Cl^3 + 8HO \text{ (suivant M. Moberg).}$$

Ce dernier produit calciné en vase clos abandonne encore de l'acide hydrochlorique, et laisse un résidu formé surtout d'oxyde de chrome, qui retient fort peu de sesquichlorure violet.

M. Lœwel conclut de ces faits que l'oxyde de chrome dissous dans l'acide hydrochlorique constitue un hydrochlorate. C'est un système d'idées bien antérieurement exprimé (*Annuaire de chimie*, 1845, p. 70) au sujet de la constitution hydrique des hydrochlorates de chaux et de magnésie, et appuyé déjà sur la décomposition du dernier de ces sels par la chaleur (1).

(1) L'acide hydrochlorique HCl forme sans doute avec l'eau plusieurs hydrates susceptibles d'entrer intégralement dans les combinaisons salines, par exemple :

$$HCl,3HO.$$

On aurait ainsi pour la formule du sesquichlorure de chrome cristallisé :

$$Cr^2O^3 + 3\,(HCl,3HO).$$

Le même sel chauffé à + 150° se représenterait par

$$Cr^2O^3 + 2(HCl).$$

104. — Sur la composition du sesquichlorure de chrome ; par M. E. Péligot (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XIV, p. 239).

M. Péligot a reconnu que le sesquichlorure de chrome violet, dissous à l'aide d'une petite quantité de protochlorure de chrome, ne cédait point tout son chlore dans les décompositions par double échange.

La proportion du chlorure d'argent qui se forme par l'addition du nitrate d'argent, ne correspond qu'à 44,4 de chlore; tandis qu'en représentant le chlorure violet par $Cr^2 Cl^3$, on devrait obtenir 65,3 de chlore.

Comme l'analyse de ce sesquichlorure, faite par M. Berzelius, et répétée par M. Péligot, à l'aide d'un mélange de nitre et de carbonate de soude, ne laisse aucun doute, il faut reconnaître qu'une partie du chlore, 1 équivalent, échappe à la précipitation par le nitrate d'argent.

Le sesquichlorure de chrome vert, cristallisé, dont la composition s'exprime par Cr^2Cl^3, 12HO, ne laisse aussi précipiter que les deux tiers de son chlore.

Il faut remarquer cependant que cette précipitation incomplète ne se produit qu'autant qu'on opère avec des dissolutions froides : si les dissolutions sont portées à l'ébullition, tout le chlore se précipite à l'état de chlorure d'argent.

On sait que des faits de même nature se présentent avec une fréquence extrême dans l'étude des réactions qui appartiennent aux oxalates, aux tartrates et à plusieurs sels organiques.

105. — Observations sur quelques sels de chrome ; par M. H. Loewel (*Annales de physique et de chimie*, 3e série, t. XIV, p. 244).

M. H. Lœwel assure qu'il a aussi reconnu, de son côté, que tout le chlore du sesquichlorure *vert* de chrome n'est pas précipité par le nitrate d'argent ; mais il ajoute que le chlore du sesquichlorure *bleu violet* est entièrement précipité, même à froid. Le chlorure *violet*, difficile à obtenir directement, se prépare très-bien lorsqu'on décompose le sulfate bleu violet par un léger excès de chlorure de baryum.

Le sulfate *vert* de sesquioxyde de chrome dissimule aussi une partie de son acide sulfurique; cet acide n'est pas précipité complétement à froid par le chlorure de baryum. Le sulfate *violet* donne,

au contraire, avec les sels barytiques, une précipitation immédiate et complète.

Ces réactions intéressantes marquent nettement les différences qui existent entre la modification verte et la modification violette des sels de chrome.

106. — Note sur les chlorures de chrome; par M. H. Lœwel (*Annales de physique et de chimie*, 3e série, t. XV, p. 47). — **Note sur le sesquichlorure de chrome;** par M. Pelouze (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XIV, p. 247).

M. H. Lœwel pense qu'on peut expliquer la dissolution du sesquichlorure de chrome violet par une petite quantité de protochlorure du même métal; il admet que le protochlorure ajouté, réduit une quantité de sesquichlorure correspondante, se convertit lui-même en sesquichlorure vert soluble et donne en même temps naissance à une nouvelle quantité de protochlorure de chrome. La même action se réitère jusqu'à conversion complète du sesquichlorure violet.

M. Pelouze a constaté que le protochlorure d'étain, le protochlorure de fer, de cuivre et l'hyposulfite de soude (et sans doute aussi tous les corps susceptibles de commencer la réduction du sesquichlorure de chrome), agissaient à la manière du protochlorure de chrome, et déterminaient la dissolution du sesquichlorure anhydre.

107. — Sur l'insolubilité du sesquichlorure de chrome et du sulfate de sexquioxyde de fer; par M. Ch. Barreswil (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VII, p. 431).

M. Barreswil a reconnu que le sulfate de protoxyde de fer exerce sur le sulfate de sesquioxyde la même influence que le protochlorure de chrome sur le sesquichlorure de chrome violet insoluble. Il suffit, en effet, d'une petite quantité de protosulfate de fer, pour accélérer la dissolution du sulfate de sesquioxyde de fer. On sait que ce dernier sel ne cède que très-lentement à l'action dissolvante de l'eau pure.

108. — Sur les chlorures de chrome; par M. E. Péligot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 74).

Indépendamment des deux chlorures de chrome, dont on doit l'analyse à M. Moberg, et dont M. Lœwel a rappelé la production:

$$Cr^2O^3 + 3(ClH, 3HO) \text{ et } Cr^2O^3, 2ClH,$$

M. Péligot est parvenu encore à produire deux composés d'oxyde de chrome et d'acide hydrochlorique.

Voici le procédé qu'il indique : on ajoute de la baryte à la dissolution du chlorure vert, jusqu'à ce que le précipité ne se redissolve plus par le temps ou par l'agitation : puis on évapore les liqueurs qui se présentent vertes et limpides. Cette liqueur consiste en un mélange de chlorure de baryum insoluble dans l'alcool, et du nouveau composé très-soluble dans ce dernier liquide. On sépare donc les deux sels par l'alcool, dont l'évaporation abandonne une masse verte, résineuse, déliquescente.

Le nouveau composé desséché à +120° se représente par

$$Cr^2O^3 + ClH, 2HO.$$

On peut encore obtenir le même produit en saturant avec l'oxyde de chrome hydraté la dissolution de sesquichlorure vert. Il faut maintenir le contact très-longtemps, en chauffant à l'ébullition. La liqueur évaporée dans le vide fournit une masse sèche qui se représente par :

$$Cr^2O^3 + ClH, 4HO.$$

M. Péligot ne dit pas si ce dernier produit perd deux équivalents d'eau quand on le chauffe à +120°, de manière à reproduire le composé précédent.

Lorsqu'on dissout à froid l'hydrate d'oxyde de chrome dans l'acide hydrochlorique, la dissolution se fait avec une lenteur extrême ; l'acide prend une quantité d'oxyde de chrome, qui paraît devoir s'exprimer par

$$Cr^2O^3 + 2HCl, Aq.$$

109. — Mémoire sur de nouvelles séries de combinaisons de l'acide tungstique avec les alcalis ; par M. Margueritte (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 294).

Si l'on calcine le minerai de tungstène avec un carbonate alcalin en excès, on obtient une masse fondue qui, traitée par l'eau, donne une dissolution représentant un tungstate neutre, mêlé à l'excès du carbonate alcalin employé.

En décomposant peu à peu cette liqueur par un acide, l'acide hydrochlorique par exemple, il se forme un précipité blanc d'acide tungstique hydraté, qui, dans les premiers instants, ne tarde pas à disparaître par l'agitation; mais, en poursuivant la décomposition par un excès d'acide, le précipité reparaît pour ne plus se dissoudre. C'est le moyen ordinaire qu'on emploie pour préparer l'hydrate d'acide tungstique.

Mais si l'on filtre cette liqueur acide et qu'on la mette en contact avec une lame de zinc, elle prend une coloration bleue très-intense, qui annonce la présence d'une grande quantité d'acide tungstique en dissolution.

Or, d'après ce qu'on sait sur les propriétés de cet acide, il ne devrait rester dans la liqueur qu'une quantité correspondante à la solubilité de cet hydrate qui, par l'ébullition ou l'évaporation, finit toujours par se déposer.

Cette réaction indiquait l'existence d'un tungstate acide formé par les oxydes alcalins.

L'existence d'une pareille combinaison se trouve confirmée par les faits suivants : lorsqu'on fait bouillir la dissolution d'un tungstate neutre avec de l'acide tungstique hydraté, ce sel neutre disparaît rapidement et dans des proportions considérables. La liqueur, arrivée au point de saturation, dépose, par le refroidissement, une certaine quantité de l'hydrate qu'elle avait dissous à une température plus élevée. Ces dépôts continuent à se produire pendant l'évaporation, mais finalement il cristallise une combinaison sous des formes qui varient suivant la composition. Ce sel peut de nouveau se dissoudre, bouillir et cristalliser intégralement, en conservant ses propriétés.

Tel est le moyen le plus simple pour se procurer ces tungstates particuliers; cependant il existe un autre mode de préparation qui consiste à faire bouillir un alcali caustique ou son carbonate, avec un excès d'acide tungstique hydraté; mais l'on conçoit que c'est comme si l'on partait d'un tungstate neutre.

Les combinaisons qui se produisent de cette manière diffèrent, par leurs propriétés et leur composition, des tungstates neutres, les seuls que l'on connaisse, excepté les tungstates acides préparés par fusion, avec lesquels M. Wöhler a obtenu son composé sodique si remarquable.

Pour analyser ces tungstates, on place dans une petite capsule de

platine le sel à analyser, auquel on ajoute plusieurs fois son poids d'acide sulfurique pur et concentré. Employant d'abord une douce chaleur, on élève peu à peu la température jusqu'au rouge. Après la calcination, le résidu se compose d'un sulfate acide et de l'acide tungstique mis en liberté. On le jette sur un filtre, on le lave avec de l'eau chargée de sel ammoniac, qui possède la propriété d'empêcher l'acide tungstique de s'hydrater et de passer à travers les filtres, ce qui arrive souvent, lors même qu'il a été calciné.

Quand les dernières eaux de lavage ne précipitent plus par le chlorure de baryum, on calcine le résidu pour chasser le sel ammoniac, et l'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique pour faire disparaître les légères réductions que l'acide tungstique aurait pu éprouver, et achever la combustion des dernières traces de charbon provenant du filtre.

De cette manière on peut doser l'eau par une simple calcination, et l'acide tungstique directement.

Ayant essayé de doser l'alcali par la quantité d'acide sulfurique fixée, M. Margueritte a constaté que l'acide tungstique, de même que les acides silicique et borique, décomposait le sulfate neutre à la température qu'il faut produire pour détruire le bisulfate. L'acide tungstique rentre alors en combinaison avec l'alcali, en formant avec lui un tungstate plus ou moins acide. Il est donc important de ne pas aller jusqu'à cette limite.

Le bisulfate a l'avantage de présenter aux parties de sel qui ne seraient point décomposées, de l'acide sulfurique qui, à cette température élevée, agit énergiquement.

On peut s'assurer, au reste, que le sel a été entièrement attaqué, et que l'acide tungstique ne s'est point rehydraté, ni par conséquent dissous, en traitant les premières eaux de lavage par une lame de zinc et de l'acide hydrochlorique. Il ne se produit pas alors la plus légère coloration bleue, et de très-petites quantités d'un tungstate, dans ces circonstances, seraient accusées par ce caractère.

M. Margueritte s'est borné à de très-courtes indications sur les nouveaux tungstates qu'il fait connaître. Il les résume ainsi :

1° Bitungstate de soude (cristaux lamelleux), décomposable à froid par les acides,

$$NaO + 2(WO^3) + 4\tfrac{1}{2}\,HO;$$

2° Tritungstate d'ammoniaque (cristaux octaédriques), fond dans son eau de cristallisation, et sous l'eau comme le phosphore,

$$AzH^3,HO + 3(WO^3), 5HO;$$

3° Quadritungstate de soude (cristallisé en tables au sein d'une liqueur acide),

$$NaO, 4(WO^3), 3HO;$$

4° Pentatungstate de potasse (cristaux prismatiques),

$$KO, 5(WO^3), 8HO;$$

5° Hexatungstate d'ammoniaque (cristaux lamelleux définis),

$$AzH^3,HO, 6(WO^3), 6HO;$$

6° Bitungstate double d'ammoniaque et de potasse,

$$KO,2(WO^3), + AzH^3,HO, 2(WO^3), 6HO.$$

On voit qu'il existe des séries de tungstates avec 1, 2, 3, 4, 5 et même 6 équivalents d'acide tungstique, contre un seul équivalent de base.

Ces tungstates jouissent de propriétés intéressantes :

1° Mis en contact avec les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, ils ne sont pas décomposés à froid, et même jusqu'à la limite de l'ébullition.

Ce n'est qu'au bout d'un temps plus ou moins long, à froid et même à l'ébullition, qu'ils laissent déposer de l'acide tungstique sous l'influence de ces acides. Cette stabilité singulière en présence des acides qui, toujours, décomposent instantanément à froid les tungstates neutres, semble devenir d'autant plus grande que leur degré d'acidité est plus élevé. Ainsi, les tungstates de soude, du premier et du second degré, sont décomposables à froid par les acides; mais celui du quatrième degré est tout à fait stable.

2° Leur solubilité est loin de diminuer en raison de la quantité d'acide tungstique qu'ils contiennent, car le quadritungstate de soude est beaucoup plus soluble que le bitungstate.

3° Traités par un excès d'alcali, ils redeviennent décomposables à froid par les acides, parce qu'ils sont ramenés à l'état de tungstates neutres, et qu'ils en retrouvent les propriétés. Sous l'influence d'un

alcali caustique, ou d'un carbonate, il se forme un précipité blanc qui, à froid, est insoluble dans l'excès d'alcali, et qui ne disparaît qu'à l'ébullition; mais il est instantanément soluble dans la dissolution d'un tungstate neutre. Ce précipité représente de l'hydrate d'acide tungstique, retenant une certaine quantité d'alcali, que les lavages ne lui enlèvent jamais complétement, car il se dissout peu à peu dans les proportions mêmes des éléments qui le constituent. Mais le fait à remarquer est l'insolubilité à froid de l'acide tungstique précipité d'un tungstate acide par un excès d'alcali, tandis que l'hydrate précipité d'un tungstate neutre par un acide, est entièrement soluble dans cette circonstance.

Lorsqu'on agit dans des liqueurs assez étendues et qu'on ne met pas un trop grand excès d'alcali, l'addition d'un acide fait disparaître le précipité d'hydrate qui se forme dans la dissolution d'un tungstate acide.

4° Ils ont, au papier de tournesol, une réaction acide bien tranchée, tandis que les tungstates neutres paraissent avoir une réaction nulle, ou même légèrement alcaline.

5° Leur saveur est d'une amertume caractéristique, et beaucoup plus prononcée que celle des tungstates neutres.

6° Calcinés, ils perdent leur eau de cristallisation et de composition en redevenant jaunes, et cessant d'être solubles, ils contiennent sans aucun doute de l'acide tungstique libre. Chauffés à l'étuve jusqu'à 220 degrés, ils abandonnent, sans devenir jaunes et insolubles, une certaine quantité de leur eau de cristallisation, et ce n'est qu'à une température plus élevée que la combinaison se détruit et devient insoluble en perdant les dernières quantités d'eau qu'elle retient plus fortement.

7° Par double décomposition, ils forment des tungstates insolubles correspondants qui, au moment même de leur précipitation, sont solubles dans les acides pendant quelque temps sans se décomposer; mais après une dessiccation spontanée, ou dans le vide, ou bien encore par leur séjour dans le milieu même de leur formation, ils perdent bientôt cette propriété.

Leurs conditions de stabilité, en présence des acides, semblent donc être inhérentes à leur état d'hydratation.

8° Ils peuvent former des sels doubles acides, en se combinant les uns avec les autres dans diverses proportions, et ils jouissent des mêmes propriétés : le sel double ammoniaco-potassique, par exemple.

Les nouveaux sels découverts par M. Margueritte trouveraient sans doute une explication simple, en admettant que plusieurs équivalents d'acide tungstique peuvent se grouper, se superposer en quelque sorte, de même que plusieurs équivalents d'oxyde de magnésium ou d'oxyde de cuivre, 3 MgO, 3 CuO, 6 CuO, etc. ; en d'autres termes, il existe des acides polyatomiques correspondant aux bases du même ordre. Les tungstates étudiés de ce point de vue, analysés dans toute l'étendue des séries salines, comparés dans leur constitution hydrique à l'hydratation même de l'acide tungstique libre, doivent conduire à un chapitre des plus intéressants sur la constitution générale des acides minéraux.

110. — Recherches sur le tungstène ; par M. Saint-Évre (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 366).

Nous transcrivons la note de M. Saint-Évre, qui sera probablement suivie des détails d'expérience et d'analyse qui doivent appuyer ses indications.

Le métal obtenu en réduisant le perchlorure de tungstène par l'hydrogène pur et sec, est pyrophorique comme le fer dans les mêmes circonstances, et brûle, mais plus tranquillement au contact de l'air. Par la combustion vive comme par la combustion lente dans les flacons les mieux bouchés, il se transforme, immédiatement ou à la longue, en oxyde bleu.

Le produit obtenu en réduisant le perchlorure par l'ammoniaque est un azoture susceptible de brûler avec dégagement de lumière à une température peu élevée, en fournissant de l'acide tungstique.

Le perchlorure s'obtient facilement en faisant passer au rouge du chlore sec et pur sur du tungstate d'ammoniaque.

Quant aux deux autres chlorures connus, il est également facile de les obtenir, l'un, par l'action du chlore, au rouge, sur l'acide tungstique mêlé de charbon, l'autre, par l'action du chlore sur le sulfure. On n'a, pour obtenir ce dernier, qu'à faire passer sur un oxyde quelconque de tungstène de la vapeur de soufre ou un courant d'hydrogène sulfuré ; mais ils se détruisent si facilement dans l'air humide, qu'il est indispensable de les conserver dans le vide ou dans une atmosphère d'acide carbonique. Du reste, tous ces chlorures se détruisent au contact de l'eau, avec dégagement de chaleur, en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'acide tungstique.

Traités par le potassium, la chaleur dégagée est assez grande pour faire brûler le métal réduit en donnant naissance à un oxyde noir et brillant, qui présente les propriétés physiques du corps connu jusqu'à présent sous le nom de *tungstène*.

Quant aux oxydes, leur nombre paraît devoir être plus grand que celui qu'on admet aujourd'hui. Ainsi la calcination du tungstate d'ammoniaque, dans un courant d'hydrogène, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'acide chlorhydrique ou sulfureux sec et pur, fournit des oxydes particuliers; un entre autres qui paraît identique avec celui qui existe dans le tungstate double d'oxyde de tungstène et de soude, si remarquable par sa belle couleur.

111. — Action du plomb sur l'eau distillée et sur l'eau de rivière; par M. Richard Phillips (*Chemical Gazette*, n° LIII, janv. 1845, pag. 7).

L'eau distillée n'attaque pas le plomb, comme on pourrait le croire sur quelques assertions très-positives. M. Phillips s'est assuré en effet que cette action est uniquement due à l'accès de l'air, et que si l'on s'y oppose, le plomb reste à l'état métallique. Quant au produit plombique qui prend naissance par l'action combinée de l'eau et de l'oxygène atmosphérique, il n'est jamais soluble, mais il passe facilement et d'une manière toute mécanique à travers les filtres. Il suffit de laisser reposer l'eau ou de la filtrer avec soin, pour qu'elle ne se trouble point par l'hydrogène sulfuré.

Lorsque l'eau tient en dissolution du sulfate de chaux, il ne se forme aucun produit soluble ou insoluble; il en est de même lorsqu'on emploie l'eau de pluie. La présence du chlorure de sodium n'exerce pas l'influence préservative qui paraît appartenir au sulfate de chaux.

M. Phillips a examiné une eau distillée dans laquelle du plomb avait séjourné depuis six ans; il n'y a pas trouvé la moindre trace de plomb dissous.

112. — Note sur la propriété que possède la litharge en fusion de dissoudre l'oxygène, et sur les différents états de la litharge; par M. F. Leblanc (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 293).

M. Pernolet, directeur des mines de Poullaouen, avait remarqué que la litharge en fusion tient du gaz en dissolution, dans des pro-

portions variables, suivant la période de l'opération, et que ce gaz tend à se dégager au moment de la solidification. M. Leblanc a recueilli le gaz et lui a trouvé les propriétés de l'oxygène presque pur. Il contient de 82 à 90 pour 100 d'oxygène ; le résidu paraît être de l'azote ; cette proportion d'oxygène est aussi celle qui se trouve dans le gaz dégagé par l'argent de coupelle.

La proportion d'oxygène dissoute par la litharge n'est pas moindre de 50 centimètres cubes par kilogramme. Les litharges noires ou impures qui sont sulfurées, comme on le sait, ne dissolvent pas d'oxygène.

M. Leblanc s'est assuré par des expériences directes que la litharge rouge ne doit pas sa coloration à la présence du minium : celle que l'on refroidit brusquement reste jaune ; celle au contraire pour laquelle on tend à diminuer la vitesse de refroidissement et de solidification devient rouge. Il ne paraît exister entre ces deux litharges que des différences physiques de structure, de couleur et de densité.

113. — Analyse de deux espèces de céruse fabriquées d'après la méthode hollandaise ; par M. Link (*Revue scientifique*, t. XX, p. 447).

Deux céruses préparées d'après la méthode hollandaise, mais sortant de fabriques différentes, ont donné à M. Link des résultats analytiques semblables. Il a trouvé dans l'une et dans l'autre 11 pour 100 d'acide carbonique et 2 pour 100 d'eau.

Ce qui conduit à la formule

$$2(CO^2, PbO) + PbO, HO,$$

qu'on peut disposer ainsi :

$$CO^2, 3PbO + CO^2, HO,$$

bicarbonate d'une base triatomique 3PbO analogue aux carbonates de magnésie qui renferment 3MgO.

M. Mulder a trouvé deux céruses qui donnent une formule brute assez singulière, mais qui peut encore se traduire simplement par l'admission d'un oxyde de plomb triatomique.

$$5(CO^2, PbO) + 2PbO, HO = CO^2, PbO + 2(CO^2, 3PbO, CO^2, HO),$$
$$3(CO^2, PbO) + PbO, HO = CO^2, PbO + CO^2, 3PbO, CO^2, HO.$$

114. — Densité du mercure ; par M. Regnault (*Annales de chimie et de physique*, t. XIV, p. 236).

La densité du mercure a été déterminée à plusieurs reprises et en y apportant le plus grand soin ; M. Regnault a voulu s'assurer si ce liquide, purifié par les moyens employés ordinairement dans les laboratoires, présentait une densité constante. Il a indiqué (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tom. IX, p. 338) un petit appareil au moyen duquel on détermine très-exactement la densité des divers liquides à des températures bien connues ; c'est un appareil tout semblable qu'il a employé pour déterminer la densité du mercure.

On remplit de mercure un ballon de la capacité de 250 à 300 centimètres cubes : ce ballon se termine par un tube de 2 millimètres environ de diamètre sur lequel est tracé un trait de repère, qui est surmonté lui-même d'un tube plus large faisant office d'entonnoir. L'entonnoir peut être bouché hermétiquement au moyen d'un bouchon en verre creux, usé à l'émeri.

Le ballon étant rempli de mercure, on fait bouillir ce liquide, comme s'il s'agissait de faire un thermomètre à poids, puis on laisse refroidir. On place ensuite le ballon dans la glace pendant plusieurs heures, et l'on amène exactement le niveau de mercure au point de repère. Quand ce niveau ne change plus, on prend le poids du mercure revenu à la température de l'air ambiant.

Le même ballon est rempli d'eau distillée que l'on fait bouillir afin de la priver d'air. On laisse refroidir en maintenant l'entonnoir plein d'eau bouillie et fermé avec son bouchon. Le ballon est enveloppé de glace ; quand l'eau a pris exactement la température 0°, on affleure le liquide au trait ; on essuie avec du papier joseph les parois de l'entonnoir.

Le ballon bouché est placé dans de l'eau ayant à peu près la température de l'air ambiant, pour l'amener plus promptement en équilibre de température avec l'air dans lequel on doit le peser. Trois déterminations de la densité du mercure ont été faites par cette méthode à des époques éloignées, sur des échantillons d'origines diverses et avec trois ballons différents.

I. Le premier échantillon était du mercure destiné à la construction d'un baromètre normal pour l'Observatoire de Paris. Ce mercure venait directement de la mine ; il a été distillé deux fois de

suite dans un vase de fer. On l'a ensuite laissé séjourner plusieurs jours avec de l'acide azotique affaibli, pour dissoudre l'oxyde de mercure qui se forme toujours pendant les distillations. Le métal, lavé à grande eau, a été séché sous le récipient de la machine pneumatique.

Poids apparent du mercure dans l'air.....	$3156^{gr},613$
	$H_0 = 754^{mm},00$
	$t = 17^{\circ},5$
Poids absolu du mercure dans le vide.....	$3156^{gr},894$
Poids apparent de l'eau dans l'air.....	231,888
	$H_0 = 755^{mm},01$
	$t = 18,6$
Poids absolu de l'eau dans le vide.....	232,168.

L'eau à 0 degré; si elle était à la température de 4 degrés elle pèserait

$$\frac{232,168}{0,99989} = 232,193.$$

La densité du mercure à 0 degré, par rapport à l'eau prise à la température de 4 degrés, est donc

13,59599.

II. Dans la seconde expérience, M. Regnault a employé le mercure dont il se sert dans la construction de ses appareils manométriques. Ce mercure a été distillé il y a plusieurs années dans une cornue en fer; on le conserve dans des flacons de verre. On le purifie fréquemment en l'agitant dans des flacons avec de l'acide sulfurique concentré, puis le lavant à grande eau.

Poids apparent du mercure dans l'air.....	$2946^{gr},380$
	$H_0 = 754^{mm},00$
	$t = 17^{\circ},9$
Poids absolu du mercure dans le vide.....	$2946^{gr}642$
Poids apparent de l'eau dans l'air	$216^{gr},4496$
	$H_0 = 749^{mm},50$
	$t = 18^{\circ}8$
Poids absolu de l'eau dans l'air.....	$216^{gr},7096$
Le même volume d'eau pesait à 4 degrés..	$216^{gr},732$
On déduit de là, densité du mercure.....	13,59578.

III. Enfin, M. Regnault a déterminé dans ces derniers temps la densité d'un mercure préparé avec le plus grand soin, par la calcination dans une cornue de porcelaine, du nitrate de mercure cristallisé. Le mercure avait été d'abord chauffé et agité au contact de l'acide nitrique, employé en quantité assez notable. Le mercure restant n'avait pas été entièrement dissous dans l'acide nitrique, et le nitrate formé avait bouilli longtemps au contact du mercure en excès. Le métal a été agité ensuite avec de l'acide sulfurique concentré pour dissoudre l'oxyde.

Poids apparent du mercure dans l'air.....	$2858^{gr},273$
	$H_0 = 761^{mm},30$
	$t = 16,0$
Poids absolu du mercure dans le vide.....	$2858^{gr},531$
Poids apparent de l'eau dans l'air.....	$209^{gr},9655$
	$H_0 = 754^{mm},11$
	$t = 13,46$
Poids absolu de l'eau dans le vide.....	$210^{gr},2236$
Le même volume d'eau à 4 degrés pèserait.	$210^{gr},2467$
Densité du mercure.....	13,59602

En résumé, M. Regnault a trouvé pour les densités de ces trois espèces de mercure :

I..... 13,59599
II..... 13,59578
III..... 13,59602.

Ces densités peuvent être considérées comme absolument identiques. MM. Biot et Arago avaient trouvé la densité du mercure égale à 13,588597. (*Traité de physique*, de Biot, t. I, p. 409.)

115. — Nouvelle théorie de l'amalgamation; par M. Bowring (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XIII, p. 250).

On sait que dans le traitement du minerai d'argent, tel qu'il se pratique en Amérique, on ajoute d'abord à la masse, réduite en poudre fine, 2 à 3 pour 100 de sel marin; plus tard, on ajoute encore 2 à $1\frac{1}{2}$ pour 100 de *magistral*, en même temps qu'on incorpore le mercure. Le *magistral* consiste en un mélange de peroxyde de fer et de sulfate de cuivre.

On admettait que, dans cette réaction, le chlorure de cuivre réagissait sur le sulfure d'argent, et formait, par double échange, du chlorure d'argent; le chlorure d'argent, dissous dans le sel marin, était ensuite réduit par le mercure; l'excès de mercure s'amalgamant à l'argent réduit.

M. Bowring pense que la marche des phénomènes est différente: le bichlorure de cuivre serait réduit par le mercure; converti ainsi en protochlorure, il absorberait l'oxygène de l'air et donnerait naissance à l'oxydochlorure de cuivre.

L'oxydochlorure céderait à son tour de l'oxygène au soufre du sulfure d'argent, formerait de l'acide sulfurique, tandis que l'argent, réduit par le mercure, se convertirait en amalgame. Enfin, l'acide sulfurique, déplaçant l'acide hydrochlorique, peut fournir le sel marin, dissoudrait le protochlorure de cuivre qui régénérerait l'oxydochlorure et commencerait une nouvelle série de réactions semblables aux premières. Il en résulte que l'oxydochlorure de cuivre conviendrait fort pour remplacer le *magistral*. M. Bowring a rendu M. Dumas témoin des principales expériences sur lesquelles repose l'interprétation nouvelle des phénomènes de l'amalgamation : ces expériences ont eu un plein succès.

116. — Mémoire sur les protosels de mercure et sur les produits ammoniacaux qui en résultent; par M. Jules Lefort (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. VIII, p. 7).

Ce travail comprend l'étude de plusieurs protosels de mercure. M. Lefort s'est attaché surtout à l'examen des composés qui ont trouvé une application pharmaceutique ; mais, comme l'étude comparée de différents sels d'une même série métallique éclaire souvent la constitution de chacun d'eux, il a compris dans ce Mémoire quelques sels qui n'ont reçu jusqu'ici aucune application. Ainsi, à côté des nitrates formés par le protoxyde de mercure et des produits qui résultent de l'action de l'ammoniaque sur les mêmes sels, M. Lefort a placé un examen nouveau du carbonate, du nitrite, de l'oxalate, de l'iodate et de l'acétate de protoxyde de mercure.

L'auteur de ce travail a dosé autant que possible le plus grand nombre des éléments contenus dans ces différents sels ; il a eu recours, pour la détermination du mercure, à la méthode analytique que M. Millon a fait connaître : il a dû y introduire, suivant chaque espèce saline, quelques modifications légères.

Les formules qui représentent ces différents sels ont été calculées avec le nouvel équivalent du mercure 1250,9 que MM. Erdmann et Marchand ont donné dans ces derniers temps (1).

La détermination de l'eau exécutée en même temps que celle de l'azote et du mercure, était le seul moyen de lever tous les doutes qui pouvaient naître sur les formules des nitrates de mercure.

L'eau n'a pu être séparée du mercure ; mais on parvient très-bien à condenser simultanément le mercure et l'eau. Comme la proportion du mercure était très-exactement connue, on obtenait le poids de l'eau en retranchant le poids du mercure.

Pour condenser l'eau et le mercure, l'appareil appliqué au dosage du mercure reçoit un courant de gaz acide carbonique pur et sec ; puis, à l'extrémité de cet appareil on adapte un tube de chlorure de calcium pesé. Le mercure et l'eau qui proviennent de la décomposition du nitrate, se rendent, soit dans le renflement destiné à condenser le mercure, soit dans le tube à chlorure de calcium.

Dans plusieurs cas, on a lieu de se demander si les composés de protoxyde de mercure sont de véritables combinaisons ou de simples mélanges. La question est d'une extrême délicatesse ; on reconnaît néanmoins qu'en frottant quelques instants les produits obtenus par le protoxyde de mercure sur une lame d'or, celle-ci blanchit avec les uns et reste intacte avec les autres. Lorsque la lame d'or blanchit on ne tarde pas à reconnaître, par l'emploi des moyens usités, la présence du mercure métallique et celle des composés de bioxyde. Ce réactif porte certainement moins atteinte que les autres à la constitution des composés mercuriels. C'est celui que M. Lefort a adopté comme caractère distinctif du mélange ou de la combinaison.

Carbonate de protoxyde de mercure.

Les indications qui ont été fournies jusqu'ici pour la préparation du carbonate de protoxyde de mercure sont très-inexactes ; elles donnent tout au moins un produit d'aspect et de composition variables qui blanchit fortement la lame d'or.

On obtient un produit pur, homogène et constant dans sa composition, en opérant de la manière suivante :

On fait tomber goutte à goutte du nitrate de protoxyde de mercure en solution affaiblie, dans une solution récente de bicarbonate de

(1) *Annuaire de chimie*, Paris, 1845, p. 143.

potasse préparée à froid ; il se fait un précipité d'un blanc jaunâtre qui ne se lave bien qu'avec de l'eau chargée d'acide carbonique (1).

Après un lavage suffisant, le produit, qui a dû être préservé de la lumière dans le courant de ces opérations, est desséché au-dessus de l'acide sulfurique. Ce produit, parfaitement sec, constitue une poudre amorphe et d'un jaune clair qui ne blanchit pas la lame d'or ; mais qui noircit assez rapidement à la lumière et agit aussitôt sur l'or métallique.

Ce sel est anhydre ; il retient seulement une fraction d'eau d'interposition, qu'il perd vers 100° en se décomposant. A 130°, il dégage de l'acide carbonique en laissant du bioxyde de mercure et du mercure métallique. L'eau froide ne l'altère pas très-vite ; mais l'eau bouillante le détruit instantanément ; tous les acides en dégagent de l'acide carbonique. Outre le dosage du mercure, le sel a été soumis à une autre épreuve analytique qui consistait à mesurer les gaz qui s'échappaient par une décomposition complète, et à peser le résidu métallique.

Le volume gazeux, exprimé par un mélange d'oxygène et d'acide carbonique, s'est accordé avec la perte en poids et la composition se trouve représentée par la formule CO^2, Hg^2O.

Nitrite de protoxyde de mercure.

Ce sel, que M. Robert Kane a regardé comme du nitrate de protoxyde de mercure basique, prend naissance dans certaines circonstances où le mercure est attaqué par l'acide nitrique concentré.

On peut adopter trois méthodes de préparation :

1° En mettant dans un ballon équivalents égaux d'acide nitrique à 4 équivalents d'eau $\frac{1}{2}$ et de mercure métallique ; puis, soumettant le mélange à l'action de la chaleur, on obtient, par l'évaporation de la liqueur, un sel jaune d'apparence cristalline, qui consiste en nitrite pur ; on le lave avec l'eau qui ne l'altère pas.

2° Une solution presque sirupeuse de binitrate de mercure incristallisable, étendue de trois ou quatre volumes d'eau et mise au contact du mercure métallique, laisse déposer des cristaux assez abondants de nitrite, quelquefois mêlés de nitrate de protoxyde.

(1) Il est indispensable de verser le nitrate dans le bicarbonate. En agissant d'une manière inverse, on n'obtiendrait pas trace de carbonate, et ce sel serait remplacé par un nitrate de composition particulière qui sera décrit plus loin.

3° Enfin, les nitrates de protoxyde de mercure, chauffés modérément dans un bain d'alliage, jaunissent en même temps qu'ils dégagent de l'eau et des vapeurs rutilantes; si l'on reprend le résidu par de l'eau légèrement acidulée avec de l'acide nitrique, de manière à dissoudre le sous-sel de bioxyde qui a aussi pris naissance, l'on obtient encore le nitrite de protoxyde de mercure.

Le nitrite de protoxyde de mercure est peu soluble dans l'eau, et peu attaquable par l'acide nitrique faible; l'acide nitrique concentré en excès, le convertit immédiatement en nitrate. Exposé à l'action de la chaleur, il résiste jusqu'à la température de 280°. A 290°, il commence à dégager des vapeurs rutilantes.

Pour doser le mercure du nitrite et des nitrates, il est indispensable de mettre de la tournure de cuivre dans le tube à décomposition, afin de détruire complétement les composés oxygénés de l'azote.

Le nitrite a pour formule :

$$AzO^3, Hg^2O.$$

On reconnaît très-bien la présence de l'acide nitreux dans le sel précédent, en le détruisant par un excès d'acide chlorhydrique affaibli, et en filtrant ensuite les liqueurs; il se fait un dépôt abondant de protochlorure de mercure, et la liqueur filtrée reste saturée d'acide nitreux que l'acide sulfhydrique, dissous dans l'eau, permet de reconnaître. Avec les moindres traces de nitrite, l'acide sulfhydrique donne un dépôt de soufre très-manifeste, tandis qu'un nitrate soumis au même traitement laisse l'acide sulfhydrique parfaitement intact. On conçoit que cette réaction ait dû induire en erreur M. Robert Kane, qui a dosé le mercure du nitrite à l'état de sulfure; son calcul portait sur un mélange de soufre et de mercure.

Oxalate de protoxyde de mercure.

L'oxalate de protoxyde de mercure s'obtient en mélangeant les solutions d'acide oxalique ou de bioxalate de potasse et de nitrate de protoxyde de mercure. Le précipité blanc qui se forme est d'une parfaite insolubilité dans l'eau, qui ne le décompose point.

L'oxalate n'est pas hydraté, comme l'avait signalé M. Burckardt; seulement il retient, comme la plupart des protosels de mercure anhydres, une petite fraction d'eau qu'il ne peut perdre au-dessus de l'acide sulfurique, mais que la chaleur de 100° suffit pour enlever.

Exposé graduellement à l'action de la chaleur dans un bain d'alliage vers 110 ou 120 degrés, l'oxalate de protoxyde de mercure se décompose sans détonation; chauffé brusquement, il produit une assez forte explosion.

Il est important de le garantir des rayons lumineux qui le décomposent avec une grande facilité.

Il a pour formule :

$$C^2O^3, Hg^2O.$$

Pour faire l'analyse, il est important de mélanger l'oxalate avec huit ou dix fois son poids de chaux caustique; sans cette précaution, ce sel ne tarderait pas à faire explosion lorsqu'on viendrait à chauffer.

Iodate de protoxyde de mercure.

L'iodate de protoxyde de mercure s'obtient très-pur en versant du nitrate de protoxyde de mercure dans l'acide iodique, ou dans de l'iodate de soude en dissolution. Il se présente sous forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

Ce sel est anhydre; il retient 2 ou 3 millièmes d'eau, qui peuvent être chassés à 100°; vers 250°, il se décompose en biiodure de mercure, bioxyde de mercure et oxygène. L'eau bouillante ne l'altère pas.

L'acide nitrique froid est sans action sur lui; mais si on élève la température, on voit apparaître des vapeurs rutilantes, et il se forme alors de l'iodate de bioxyde de mercure.

L'acide chlorhydrique le décompose en chlorure d'iode, bichlorure de mercure, et il se dégage du chlore.

Pour faire le dosage du mercure, il faut mettre en avant du sel dans le tube à décomposition, un mélange de potasse et de chaux réduit en poudre, de manière à retenir l'iode qui se volatiliserait en même temps que le mercure, si la chaux était seule.

Ce sel a pour formule :

$$IO^5, Hg^2O.$$

Acétate de protoxyde de mercure.

Préparé avec l'acide acétique et le nitrate de protoxyde de mercure, l'acétate se présente sous forme de belles écailles blanches

nacrées; obtenu par la double décomposition de l'acétate de potasse et du nitrate de protoxyde de mercure, il constitue un précipité blanc.

On a conseillé de préparer ce sel au moyen de l'acétate de bioxyde de mercure et du mercure métallique; ce procédé ne présente aucun avantage, car il faut maintenir pendant longtemps l'ébullition pour ramener l'acétate de bioxyde à l'état d'acétate de protoxyde.

Cet acétate se représente par :

$$C^4H^3O^3, Hg^2O.$$

Nitrates de protoxyde de mercure.

On peut rattacher tous les nitrates de protoxyde de mercure à un groupement tout à la fois polyatomique et hydrique $2(Hg^2O)$, HO.

Ce groupement subit en même temps, dans son union avec l'acide nitrique, les règles des bases polyatomiques et des bases hydriques. Il faut donner aux formules l'arrangement suivant :

Le nitrate intermédiaire représente un équivalent de nitrate n° 2, et 2 équivalents de nitrate n° 4.

N° 1. Nitrate biatomique acide :

$$AzO^5, 2(Hg^2O), HO + AzO^5, 4HO \frac{HO}{2}.$$

N° 2. Le même sel déshydraté :

$$AzO^5\ 2(Hg^2O) + AzO^5, HO.$$

N° 3. Nitrate intermédiaire :

$$AzO^5, 2(Hg^2O), AzO^5, HO + 2[AzO^5, HO\ 2(Hg^2O)\ HO].$$

N° 4. Nitrate biatomique neutre :

$$AzO^5, HO, 2(Hg^2O), HO.$$

Lorsque l'acide nitrique est très-concentré, on obtient toujours un mélange de bisel et de protosel, de nitrate et de nitrite, bien que le mercure se trouve en excès. On peut, il est vrai, ramener le binitrate tout entier à l'état de protosel en étendant la liqueur et en

faisant bouillir longtemps sur du mercure; mais cette conversion ne se fait qu'après une très-longue ébullition.

Lorsqu'on opère à froid, en prenant de l'acide nitrique à 4 équivalents d'eau et demi, étendu d'un demi-volume d'eau, ou bien à chaud, en partant de l'acide étendu de 3 volumes d'eau, on obtient toujours du protosel de mercure, pourvu que le métal soit en excès; il ne se forme même que du protosel dès le commencement de l'opération.

L'étude des différents nitrates de protoxyde montre dans quelles circonstances l'on peut obtenir l'un ou l'autre.

Nitrate de protoxyde de mercure biatomique acide.

Ce sel s'obtient en dissolvant, dans l'acide nitrique pur et étendu, tous les nitrates qui seront décrits plus loin.

Il s'obtient encore lorsqu'on traite à froid le mercure en excès par l'acide nitrique à 4 équivalents d'eau et demi, étendu de 1 à 2 volumes d'eau, ou bien encore en faisant bouillir sur du mercure en excès jusqu'à réduction de moitié l'acide nitrique à 4 équivalents d'eau et demi, étendu de 10 volumes d'eau.

La solution saline, qui prend naissance dans ce dernier cas, doit être encore évaporée à moitié environ. Le sel qui se dépose par le refroidissement de la liqueur, cristallise en rhomboèdres obtus, incolores, solubles dans l'eau avec un léger résidu.

Exposé à l'air, ce sel se déshydrate avec une grande facilité; aussi convient-il, lorsqu'on veut le conserver, de l'exprimer rapidement entre des feuilles de papier joseph, et de le mettre dans un flacon qui bouche hermétiquement.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond à 70°.

Sa formule est :

$$AzO^5, 2(Hg^2O), HO + AzO^5, 4HO \frac{HO}{2}.$$

Lorsqu'on expose le nitrate biatomique acide au-dessus de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que son poids soit invariable, l'on trouve qu'il a perdu 4 équivalents d'eau $\frac{1}{2}$.

Nitrate de protoxyde de mercure intermédiaire.

Lorsqu'on fait bouillir pendant cinq à six heures environ, une partie d'acide nitrique à 4 équivalents $\frac{1}{2}$ d'eau, étendu de 5 par-

ties d'eau, avec un excès de mercure, en ayant soin de renouveler l'eau à mesure qu'elle s'évapore, le sel que l'on obtient par le refroidissement de la liqueur se présente en cristaux prismatiques rhomboïdaux, transparents et nullement altérables au contact de l'air.

Si l'ébullition n'est pas prolongée le temps convenable, il se dépose en même temps que le nitrate intermédiaire des cristaux de nitrate biatomique acide.

Ce nitrate intermédiaire a pour formule :

$$AzO^5, 2(Hg^2O), AzO^5, HO + 2(AzO^5, HO\ 2(Hg^2O), HO).$$

Nitrate de protoxyde de mercure biatomique neutre.

Ce sel se forme lorsqu'on expose pendant quelque temps sur un bain de sable, chauffé de 40 à 80 degrés, de l'acide nitrique faible, et du mercure en excès.

Mais il se forme encore dans deux circonstances remarquables :

1° Si l'on verse une solution de bicarbonate de potasse dans du protonitrate de mercure jusqu'à formation d'un précipité, la liqueur, séparée de ce précipité, laisse déposer des cristaux très-volumineux, qui consistent uniquement en nitrate biatomique;

2° Lorsqu'on expose jusqu'à siccité le produit qui résulte de l'action de l'acide nitrique, concentré sur le mercure en excès, et qu'on reprend le résidu par l'eau bouillante, celle-ci laisse déposer par le refroidissement des cristaux de nitrate biatomique neutre.

Le nitrate biatomique est en cristaux prismatiques obliques, quelquefois très-volumineux, peu altérables au contact de l'air.

Ce sel a pour formule :

$$AzO^5, HO, 2(Hg^2O), HO.$$

Les nitrates, intermédiaire et biatomique neutre, sont décomposés par l'eau froide aussi bien que par l'eau chaude. Le nitrate biatomique acide se trouve aussi décomposé par l'eau, mais en moindre proportion. Ces phénomènes de décomposition ont arrêté un grand nombre de chimistes, qui ont décrit comme des sels distincts les différents degrés de cette décomposition.

Mais, dès que l'eau a agi sur les deux premiers sels basiques, le résidu blanchit fortement la lame d'or. Du reste, M. Rose (*Rap-*

port annuel de M. Berzelius, 1843) a parfaitement démontré que les sels de protoxyde de mercure, sous l'influence de l'eau bouillante, donnent du mercure métallique et du bioxyde de mercure.

Action des alcalis et de l'ammoniaque caustique sur les protosels de mercure.

M. Guibourt est le premier qui ait annoncé que le protonitrate et le protochlorure de mercure, en présence de la potasse ou de la soude caustique, donnent un mélange de mercure métallique et de bioxyde de mercure, au lieu du protoxyde de ce métal, comme on le pensait.

On est revenu sur cette réaction des alcalis à plusieurs reprises, et avec des conclusions diverses. M. Lefort s'est placé dans les conditions les plus propres à fournir le protoxyde de mercure, et a successivement agi sur une très-grande variété de sels, *carbonate, oxalate, iodate, acétate*, etc. Le produit qu'il obtenait a toujours blanchi la lame d'or, et s'est toujours comporté comme un mélange de bioxyde et de mercure métallique.

L'ammoniaque a paru jusqu'ici exercer une action très-distincte de celle des alcalis, et des travaux assez récents ont assigné des formules particulières aux composés, qui résultent de l'action de l'ammoniaque caustique sur le protosulfate, le protochlorure et le protonitrate de mercure.

Les expériences et les analyses faites par M. Lefort portent à croire que l'ammoniaque ne diffère de la potasse ou de la soude que par l'action propre qu'elle exerce sur les bisels de mercure.

Toutes les fois que l'ammoniaque caustique, affaiblie ou concentrée, agit sur un sel mercuriel de protoxyde, on retrouve, dans le produit noir ou grisâtre qui se forme, la propriété de blanchir une lame d'or; on y constate, en outre, tous les caractères qui appartiennent aux bisels de mercure ammonicaux, qui peuvent se former en vertu de la réaction propre de l'ammoniaque sur les bisels de mercure.

Le protochlorure de mercure donne seul, avec l'ammoniaque caustique, un mélange toujours composé de même; mais cette constance de composition s'explique très-bien par l'insolubilité complète du précipité blanc, insolubilité qui égale pour ainsi dire celle du mercure métallique.

Avec tous les autres sels, la proportion de mercure s'accroît en

raison de la solubilité du bisel ammoniacal, soit dans l'eau, soit dans l'ammoniaque caustique.

Ainsi, en faisant agir l'ammoniaque en excès, dans un grand état de concentration, sur le précipité que forme le protosulfate de mercure, on obtient, comme résidu, du mercure coulant.

Avec le protonitrate de mercure, l'ammoniaque fournit un mélange dont les proportions varient avec une extrême facilité. Comme les produits qui résultent de cette réaction ont trouvé un emploi fréquent en médecine sous le nom de mercure soluble d'Hannemann, l'auteur de ce travail a établi, par l'analyse, les variations que peut présenter la composition de ce produit, pour peu qu'on modifie les circonstances de sa préparation.

Il suffit, comme on va le voir, d'opérer à 0° ou à 25 degrés, et de laver plus ou moins, pour obtenir dans le mélange des proportions de mercure très-différentes, bien qu'on se tienne, sauf ces variations légères de lavage ou de température, dans les conditions prescrites par les formulaires.

Analyse du mercure soluble d'Hannemann.

Préparé à 0 degré et lavé 8 fois.	Préparé à 0 degré et lavé 16 fois.	Préparé à 25 degr. et lavé 8 fois.	Préparé à 25 degr. et lavé 16 fois.
—	—	—	—
Mercure p. cent.	Mercure p. cent.	Mercure p. cent.	Mercure p. cent.
83,42.	89,47.	84,94.	91,11.

117. — Recherches sur le mercure et sur quelques-unes de ses combinaisons; par M. E. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1291).

Comme l'insertion des comptes rendus ne comprend qu'un extrait fort abrégé de ce travail, cet extrait sera transcrit textuellement.

« Malgré toutes les raisons qu'on a de penser que les composés mercuriels sont bien définis et bien appréciés dans leurs réactions, on prend très-vite dans le laboratoire un sentiment contraire. Les faits embarrassent, en pratique, et laissent du doute au milieu des circonstances les plus simples.

« J'ai cherché à produire, dans ce travail, quelques notions plus exactes et à porter une certaine correction dans les faits les plus élé-

mentaires. Je m'estime heureux d'avoir inspiré à MM. Lefort et Roucher le désir d'étendre à plusieurs parties de l'histoire des composés mercuriels l'entreprise que j'indique ici. J'ai pu m'éclairer et m'aider des résultats qu'ils obtenaient près de moi, et cette assistance a eu plusieurs fois le caractère d'une vraie collaboration.

Distillation du mercure.

« Lorsqu'on distille le mercure, après l'avoir agité avec une petite quantité d'acide nitrique propre à dissoudre les métaux facilement oxydables, on reconnaît que la distillation se fait avec plus de lenteur au moment où l'on volatilise les dernières portions de métal. Si l'on recueille alors séparément le mercure qui a distillé au commencement et celui qui a distillé à la fin, on constate sans peine dans ces deux portions une inégale volatilité.

« J'ai mis à part le premier et le dernier kilogramme de mercure provenant d'une masse de cinquante kilogrammes; chacun de ces deux kilogrammes a été redistillé, puis soumis à l'épreuve que je vais décrire.

« J'ai fait choix de quatre petites cornues sensiblement pareilles, qui pouvaient contenir 100 grammes de mercure, de manière à en être à demi remplies. Ces quatre cornues, chargées de 100 grammes de mercure, ont été plongées dans un même bain d'alliage en fusion. La chaleur du bain a été ensuite élevée jusqu'à ce que le mercure des cornues fût en ébullition. Le métal distillé se condensait dans le col, était recueilli, puis pesé. Les quatre cornues ne débitaient pas autant l'une que l'autre; mais, en mettant de côté celles qui s'écartaient le plus, il a été facile d'en conserver deux qui, soumises à l'épreuve précédente, fournissaient une quantité de mercure sensiblement égale. Ainsi dans trois opérations suivies parallèlement avec ces deux cornues, que je désignerai par les lettres A et B, j'ai obtenu 100 grammes de mercure.

		Mercure distillé dans le même temps.
Première opération.	Cornue A, mercure distillé.....	48gr,5
	Cornue B, mercure distillé....	47, 5
Deuxième opération.	Cornue A, mercure distillé.....	69, 0
	Cornue B, mercure distillé.....	63, 0
Troisième opération.	Cornue A, mercure distillé.....	66, 0
	Cornue B, mercure distillé.....	64, 0

« Il est à remarquer que, dans ces trois expériences, la cornue A a toujours débité un peu plus que la cornue B. C'est une circonstance dont j'ai tenu compte dans les expériences suivantes. »

Voici maintenant les différences constatées en soumettant, comparativement à l'épreuve du bain d'alliage, du mercure qui provenait du premier et du dernier kilogramme retiré de la distillation des 50 kilogrammes de mercure.

« La cornue A, qui débite le plus, a reçu le mercure recueilli à la fin de la distillation : la cornue B a reçu le mercure recueilli au commencement.

		Mercure distillé dans le même temps.
Première opération.	Cornue A, contenant 100 gram.	19gr,0
	Cornue B, contenant 100 gram.	49, 0
Deuxième opération.	Cornue A, contenant 100 gram.	15, 7
	Cornue B, contenant 100 gram.	41, 5

« Il faut avoir soin, dans ces distillations comparatives, de modérer la température du bain d'alliage, dès que le mercure commence à tapisser le dôme de la cornue.

« Du mercure affecté d'une manière aussi marquée dans son mode de distillation devait offrir quelque différence dans son degré de pureté; mais j'ai vainement cherché à constater cette différence par des réactifs. Le mercure du premier et celui du dernier kilogramme se sont comportés de la même façon dans tous les essais que j'ai tentés.

« J'ai songé alors à rechercher si l'addition des métaux étrangers en quantité assez petite pour échapper à l'analyse ne pourrait pas changer la volatilisation du mercure.

« L'expérience m'a fourni des résultats très-dignes d'intérêt; il suffit, en effet, d'un millième ou d'un dix millième de métal étranger pour que le mercure, soumis à la distillation parallèle des deux cornues, présente les différences les plus caractéristiques.

« Un dix millième de plomb ajouté au mercure arrête presque entièrement sa distillation.

« Dans ces expériences comparatives, j'ai toujours eu soin d'introduire dans la cornue A légèrement accélératrice, le mercure qui distillait plus difficilement.

« Je consigne ici les nombres fournis après l'addition du plomb.

Sur 100 grammes de mercure.

		Mercure distillé dans le même temps.
Première opération.	Cornue A, mercure additionné de $\frac{1}{10000}$ de plomb.....	$5^{gr},0$
	Cornue B, même mercure sans plomb.....	67, 0
Deuxième opération.	Cornue A, mercure additionné de $\frac{1}{10000}$ de plomb.....	2, 0
	Cornue B, même mercure sans plomb.....	55, 0

« Le zinc a été substitué au plomb, toujours dans la proportion d'un dix millième. L'influence s'est exercée dans le même sens.

		Mercure distillé dans le même temps.
Première opération.	Cornue A, 100 grammes de mercure additionnés de $\frac{1}{10000}$ de zinc	$6^{gr},5$
	Cornue B, même mercure sans zinc	57, 0
Deuxième opération.	Cornue A, 100 grammes de mercure additionnés de $\frac{1}{10000}$ de zinc	2, 5
	Cornue B, même mercure sans zinc	37, 5

« L'addition d'un millième et d'un dix millième d'or n'a rien changé au mode de distillation.

« Le platine a exercé une action inverse de celle du plomb et du zinc; il accélère la distillation, mais moins que le zinc et le plomb ne la retardent. On en peut juger par deux expériences.

		Mercure distillé dans le même temps.
Première opération.	Cornue B, 100 grammes de mercure avec $\frac{1}{10000}$ de platine...	$89^{gr},5$
	Cornue A, 100 grammes du même mercure sans platine..	70, 0

Deuxième opération. Cornue B, 100 grammes de mercure avec $\frac{1}{10000}$ de platine... 86, 0
Cornue A, 100 grammes de mercure sans platine 70, 0

« Pour obtenir cette accélération, il faut avoir soin de faire digérer le platine avec le mercure durant un jour ou deux à une température de 50 à 80 degrés. Sans cette précaution, le platine n'apporte pas un changement notable à la distillation. Lorsque le mercure a reçu cette petite quantité de platine, il se modifie dans quelques-unes de ses propriétés. Il se soulève en bulles dans le verre où on l'agite, à peu près comme ferait une eau légèrement albumineuse. Il adhère si fortement au verre par la chaleur, qu'il l'étame au moins aussi bien que les alliages de bismuth indiqués pour cet objet; mais cet étamage se détruit peu à peu par le refroidissement. Enfin ce mercure platinisé ne forme plus une surface convexe dans les flacons où on le conserve; et si on le recouvre d'eau, la couche d'eau inférieure et la couche de mercure supérieure se touchent par une surface plane.

« Ainsi des quantités extrêmement petites exercent sur certaines qualités du mercure des influences qui rappellent celle du graphite sur le fer dans l'acier.

« Cette influence des petites quantités métalliques ne se bornera sans doute pas au mercure. C'est un fait dont les industries ne doivent pas manquer de prendre note.

Dosage du mercure.

« Les nombreux essais que j'ai tentés pour le dosage du mercure m'ont éloigné des différentes méthodes dans lesquelles ce métal se dose par la voie humide. Qu'il soit réduit, qu'il soit dosé à l'état de sulfure ou de protochlorure, on trouve dans l'exécution de ces procédés des inconvénients qu'il serait trop long de discuter dans un extrait.

« M. Ettling et M. Bunsen ont eu recours à une méthode particulière, qui repose sur une véritable réduction du mercure par la voie sèche. Cette même méthode fait la base des moyens que MM. Erdmann et Marchand ont adoptés pour déterminer de nouveau l'équivalent du mercure. C'est aussi à cette méthode que je me suis arrêté, après en avoir constaté la précision.

« Je me suis attaché seulement à la rendre aussi facile et expéditive que possible, sans lui rien ôter de sa sûreté.

« La modification la plus importante consiste à réduire le composé mercuriel dans un courant d'hydrogène.

« L'hydrogène est un des gaz dont le dégagement se fait avec le plus de régularité ; il facilite singulièrement la destruction de tous les composés mercuriels, et son courant continu provoque l'expulsion de l'eau, qui accompagne la réduction des composés mercuriels en même temps qu'il aide à la condensation du mercure dans le renflement du tube où il doit être recueilli et pesé.

« L'hydrogène desséché favorise l'entraînement de l'eau ; le gaz sec passe par un tube de verre rempli de grenaille de cuivre et chauffé au rouge. Ce moyen a été le plus efficace pour conserver au mercure retiré de l'analyse tout son brillant métallique. C'est, dans tous les cas, un moyen commode de purifier l'hydrogène.

« Au sortir du tube de cuivre, l'hydrogène pénètre dans le tube contenant le produit mercuriel.

« Ce tube doit être long de 35 à 40 centimètres et du calibre ordinaire des tubes à analyse organique. A une petite distance de son extrémité libre, ce tube a dû être étiré, puis effilé, à sa pointe, qui se relève en se courbant ; il présente ainsi une étendue de 8 à 10 centimètres, comprise entre deux étranglements.

« Pour effectuer l'analyse, la partie étranglée du tube est séparée de la longue portion par un peu d'amiante : on fait tomber sur cette amiante une colonne de chaux anhydre, réduite en petits fragments dans l'étendue de 15 à 20 centimètres. On introduit ensuite le composé mercuriel, dont la quantité peut varier de 1 gramme à 4 grammes ; puis, on achève de remplir le tube avec de la chaux semblable à la première. Dans l'analyse des nitrates de mercure, il faut remplacer la chaux par du cuivre métallique.

« Le tube est alors couché sur une grille à analyse ; il reçoit le courant d'hydrogène par son extrémité non effilée, et l'on procède à l'application de la chaleur comme s'il s'agissait d'une substance organique. Les charbons ardents sont insensiblement rapprochés du sel de mercure, et lorsqu'ils sont à son voisinage, on en porte quelques-uns en arrière. On contribue ainsi à éviter la rétrocession du métal.

« L'eau se montre la première dans la partie étranglée du tube qui est restée vide. On la chasse en chauffant légèrement ; puis, on laisse

refroidir le verre; le mercure ne tarde pas à se montrer à son tour, et se condense sans aucune difficulté; on sépare, à la fin de l'expérience, la partie étranglée du tube qui contient le mercure, en mouillant légèrement le tube échauffé. On pèse cette partie du tube avec le mercure qu'elle contient; on fait tomber ensuite le métal qu'on achève d'enlever avec un peu d'acide nitrique. On lave, on dessèche, on pèse de nouveau. La différence de ces deux pesées donne le poids du mercure.

« Dans des expériences faites à blanc, 3 et 4 grammes de mercure métallique ont pu être chassés d'une extrémité du tube à l'autre, et se sont retrouvés dans la portion étranglée du tube, sans la moindre perte.

« Quant aux analyses, elles exigent tout au plus le temps d'une combustion organique, et les résultats qu'elles fournissent offrent une concordance remarquable.

« Cette précision m'a engagé à tenter quelques expériences pour la détermination de l'équivalent du mercure.

« Je suis parti du bichlorure de mercure. Ce sel avait été dissous dans l'éther, desséché, puis volatilisé dans un ballon bien sec. Les cristaux disposés en longues aiguilles étaient solubles sans résidu dans l'alcool et dans l'éther.

Première analyse.

Sel employé.	Mercure obtenu.	En centièmes.
2,217	0,899	73,87.

Deuxième analyse.

Sel employé.	Mercure obtenu.	En centièmes.
2,5785	1,9035	73,82.

(1) En calculant l'équivalent du mercure sur celui du chlore exprimé par 442,64, on obtient, pour l'équivalent du mercure :

Première expérience..... 1251,02
Deuxième expérience ..... 1248,24.

(1) Il m'était impossible, dans le principe, d'employer une quantité de matière plus forte que celle qui est indiquée dans les nombres précédents; mais en me familiarisant avec l'appareil, je suis arrivé à y décomposer jusqu'à 20 grammes de bichlorure. Je fournirai dans le Mémoire détaillé les nombres de ces expériences nouvelles qui confirment celles de MM. Erdmann et Marchand.

« Ces deux nombres sont très-rapprochés de ceux qui ont été obtenus par MM. Erdmann et Marchand; ces chimistes ont trouvé 1250,9 pour l'équivalent du mercure, nombre très-différent de 1265,92 adopté jusqu'ici.

« Les différentes formules que j'ai établies dans le courant de ce travail ont été calculées avec 1250,9.

Bioxydes et oxydochlorures de mercure.

« Le bioxyde de mercure se présente avec deux aspects différents.

« Il est jaune lorsqu'on l'obtient en mélangeant une solution de bichlorure de mercure à une lessive de soude ou de potasse. Peu importe que les deux dissolutions se mélangent à chaud ou à froid, pourvu que la liqueur alcaline soit en excès.

« Le bioxyde est rouge lorsqu'on l'obtient en calcinant un nitrate de mercure; mais il est encore rouge lorsqu'il se sépare d'une solution d'acétate de bioxyde que l'on échauffe, ou bien lorsqu'on traite certains oxydochlorures que je ferai connaître plus loin, par les alcalis caustiques ou par les carbonates alcalins en solution concentrée. Bien que dans ces deux dernières circonstances l'oxyde de mercure se sépare par la voie humide, il est d'une teinte rouge au moins aussi foncée que s'il provenait de la calcination des nitrates.

« Quelle que soit d'ailleurs la couleur ou le mode de préparation du bioxyde de mercure, il est anhydre. M. Schauffner a récemment indiqué un hydrate de bioxyde qui contiendrait jusqu'à 3 équivalents d'eau. (*Annuaire de chimie*, 1845, p. 85.)

« Il m'a été impossible de le reproduire tout en suivant les indications que fournit l'auteur de cette découverte. Je n'ai jamais, d'ailleurs, rien rencontré, malgré des préparations nombreuses et variées, qui pût me faire soupçonner une combinaison d'eau et de bioxyde de mercure.

« Mais l'oxyde jaune ne diffère-t-il de l'oxyde rouge que par une moindre cohésion, ou bien ces deux oxydes d'une cohésion différente ne doivent-ils encore être distingués que par leur mode d'affinité? C'est un point sujet à discussion. M. Gay-Lussac affirme l'identité chimique et M. Pelouze la conteste.

« Dans une comparaison très-étendue des deux oxydes, j'ai vu reparaître incessamment des différences sensibles entre l'oxyde jaune et l'oxyde rouge. Quant à ce dernier, il s'est toujours comporté de même, qu'il fût obtenu par la voie sèche ou par la voie humide.

« Deux réactions directes m'ont semblé surtout établir une séparation marquée. La première a été fournie par l'acide oxalique ; cet acide, en solution aqueuse, attaque presque instantanément à froid l'oxyde jaune qu'il blanchit et convertit en oxalate de bioxyde tout à fait blanc. L'oxyde rouge résiste au contraire; il peut bouillir dans la même solution d'acide oxalique qui attaque si promptement l'oxyde jaune, et sa couleur s'altère à peine.

« La seconde différence se constate à l'aide d'une solution alcoolique de bichlorure de mercure. L'oxyde jaune se convertit en oxydochlorure noir dès qu'on le chauffe dans cette dissolution. L'oxyde rouge ne change pas d'aspect.

« Une ébullition très-prolongée peut, il est vrai, convertir peu à peu l'oxyde rouge en oxalate blanc ou en oxydochlorure noir. Mais, n'est-ce point alors le cas d'une transformation isomérique?

« Si les deux oxydes, envisagés en eux-mêmes, laissent encore un doute, l'étude des oxydochlorures le dissipe entièrement.

« Je suis forcé de retrancher ici le détail des expériences nombreuses qui m'ont fait passer en revue les différentes circonstances dans lesquelles se produisent ces oxydochlorures. Les chimistes, qui ont eu lieu de suivre leur formation, savent quelle variété d'aspect s'observe dans ces combinaisons. Les circonstances qui leur donnent naissance ne sont pas moins variées. Les carbonates alcalins et les bicarbonates, les chlorures d'oxyde et les hypochlorites, les solutions de soude, de potasse, de chaux, de baryte et de strontiane, peuvent également déterminer la précipitation de ces oxydochlorures. En employant une solution de bicarbonate, on est loin d'observer dans l'oxydochlorure la même couleur et souvent la même composition que si l'on faisait usage d'une solution de carbonate neutre.

« La concentration des liqueurs, leur température, les proportions réagissantes et le temps durant lequel leur action s'exerce, apportent des différences très-marquées dans la nature des produits. Il se peut même, ainsi que j'ai déjà eu lieu de le signaler, que deux solutions semblables, l'une de bichlorure de mercure, l'autre de bicarbonate, employées dans les mêmes proportions, engendrent des oxydochlorures très-distincts. Il suffit d'ajouter, d'un côté, certains oxydochlorures noirs de constitution particulière.

« C'est d'abord par la couleur que ces différences se traduisent : ces oxydochlorures, généralement colorés, offrent les couleurs rouges les plus vives, et quelquefois, au contraire, les plus ternes : le pourpre,

le violet, le brun, le noir foncé, l'éclat brillant de l'or musif, le jaune ocreux, l'état amorphe ou cristallin, l'aspect mat ou chatoyant, se montrent tour à tour.

« Malgré cette multiplicité de couleurs et de formes, l'analyse chimique ne constate jamais que deux compositions différentes :

« La première s'exprime par

$$HgCl, 2HgO.$$

« C'est un oxydochlorure bibasique.

« La seconde renferme :

$$HgCl, 3HgO.$$

« C'est un oxydochlorure tribasique.

« Mais, lorsqu'on traite ces oxydochlorures par une lessive alcaline, on arrive à se rendre compte des variétés presque infinies qui viennent d'être signalées. Dans certains cas, en effet, on retire de l'oxydochlorure un oxyde jaune caractérisé par sa couleur, et surtout par les deux réactions qui ont été indiquées plus haut. Dans d'autres cas, la liqueur alcaline dégage de l'oxydochlorure un oxyde rouge, inattaqué par l'acide oxalique et par la solution alcoolique de bichlorure.

« Quelquefois aussi on retire de ces oxydochlorures de véritables oxydes intermédiaires qui participent des propriétés de l'oxyde rouge et de l'oxyde jaune. De sorte qu'il existe une combinaison de 2 équivalents d'oxyde jaune avec 1 équivalent de bichlorure et une autre combinaison de 2 équivalents d'oxyde rouge, avec 1 équivalent de bichlorure; la première de ces combinaisons est de couleur orange, la seconde est noire; mais entre ces deux combinaisons extrêmes se placent d'autres composés isomériques, rouges, violets, ocreux, en un mot, excessivement variés dans leur nuance, sans que celle-ci puisse s'expliquer par un mélange du jaune et du noir, sans que le microscope permette d'y reconnaître plusieurs formes confondues ensemble.

« Parallèlement à la série de l'oxydochlorure bibasique, existe la série moins étendue, mais encore très-variée, appartenant à l'oxydochlorure tribasique. Si je ne me trompe, c'est jusqu'ici le seul exemple d'une isomérie minérale aussi parfaite; elle se déclare, en outre, avec une fécondité qui ne le cède en rien à l'isomérie organique. »

118. — Mémoire sur l'oxyde de mercure ammoniacal; par M. E. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 823).

Lorsqu'on examine les formules par lesquelles on exprime les combinaisons du bioxyde de mercure et des bisels mercuriels avec l'ammoniaque, il est difficile de ne pas soupçonner que, malgré des travaux récents et des noms recommandables, l'analyse chimique n'a pas pénétré dans cet ordre de composés, avec la sûreté et la précision qu'on peut en attendre aujourd'hui. Ces combinaisons, qui, pour la plupart, fournissent à la thérapeutique des ressources qu'elle n'a jamais méconnues, offrent une physionomie tout à fait étrange dans le mode chimique de leur constitution aussi bien que dans leurs réactions caractéristiques.

Les chimistes qui se sont occupés de ces composés n'ont-ils pas assuré qu'il s'en rencontre plusieurs d'une stabilité extrême, assez forte pour qu'ils résistent à l'action de la potasse bouillante, en solution concentrée? Quant aux formules discordantes qui sont assignées au plus grand nombre des produits ammonio-mercuriels, elles doivent sembler bien bizarres, depuis que le travail de M. J. Reiset, sur le protoxyde de platine ammoniacal, a permis de représenter à peu près toutes les combinaisons des oxydes métalliques avec l'ammoniaque, comme des bases complexes formées de 1 équivalent d'oxyde métallique uni à 1, 2 ou 3 équivalents de gaz ammoniac.

M. Millon a tâché de trouver la raison des anomalies apparentes qui affectent ces combinaisons.

Les principaux faits de constitution auxquels l'analyse l'a conduit s'expliquent à l'aide d'un seul groupement ammonio-métallique. Il est vrai qu'il est de nature nouvelle, mais une fois qu'on en admet l'existence, il suffit des règles chimiques les plus simples pour tout expliquer, formules et réactions.

Ce groupement, de nature spéciale, n'est heureusement pas hypothétique. Il se réalise dans la formation du bioxyde de mercure ammoniacal. Malgré des tentatives assez réitérées, on était dans l'ignorance sur la composition de cette substance curieuse, et les moyens qu'on appliquait à sa préparation la livraient dans des états très-variables.

Les circonstances délicates qui se présentent dans cette étude expliquent les divergences et les incorrections.

L'oxyde de mercure ammoniacal a été découvert par MM. Fourcroy et Thénard; on l'obtient en versant de l'ammoniaque liquide sur du bioxyde de mercure. Si l'oxyde mercuriel est sous la modification jaune, la combinaison est immédiate; si l'on emploie au contraire de l'oxyde rouge, la combinaison n'est complète qu'après trois ou quatre jours de contact. Dans tous les cas, l'oxyde devient d'un jaune assez foncé. Il n'est blanc qu'autant que l'ammoniaque caustique est carbonatée; mais alors l'oxyde ammonio-mercuriel est impur.

Dès que la combinaison s'est faite, on peut laver, exprimer la substance et la conserver sans altération, pourvu qu'elle soit abritée du contact de l'air; mais si, au lieu de l'exprimer fortement, on la porte immédiatement dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique, le composé jaune ne tarde pas à se foncer en couleur, et il change ainsi jusqu'à ce qu'il soit tout à fait brun. L'oxyde s'est déshydraté en brunissant; puis il reste fixe dans sa constitution et inaltérable au contact de l'air.

En chauffant l'oxyde devenu brun, il fait une nouvelle perte d'eau de 100 à 130 degrés, sans changer d'aspect ni de couleur.

La composition de l'oxyde jaune, déterminée par le dosage du mercure, de l'eau et de l'azote, s'exprime très-exactement par 4 équivalents de bioxyde de mercure, un équivalent de gaz ammoniac, et 2 équivalents d'eau :

$$4HgO + AzH^3 + 2HO.$$

2 équivalents d'eau se perdent au-dessus de l'acide sulfurique, lorsque l'oxyde devient brun : la chaleur de 100 à 130 degrés enlève encore un équivalent d'eau, avec quelques traces d'ammoniaque trop faibles pour être évaluées en proportion d'équivalent.

En sorte que, pour représenter la constitution de ce composé par un arrangement qui marque, jusqu'à un certain point, les modifications qu'il éprouve en se déshydratant et aussi en se combinant, on peut disposer les éléments de la manière suivante :

Oxyde jaune ammoniacal :

$$3HgO + HgAzH^2 + HO + 2HO.$$

Oxyde brun, formé au-dessus de l'acide sulfurique :

$$3HgO + HgAzH^2 + HO.$$

Oxyde brun à 130 degrés :

$$3HgO + HgAzH^3.$$

Ce groupement, formé par la réunion de 4 équivalents d'oxyde de mercure, d'un équivalent d'ammoniaque et de 2 équivalents d'eau, n'est autre chose qu'une base. Il répond à toutes les épreuves propres à constater sa nature basique de la manière la moins équivoque. C'est une base énergique qui balance les affinités les plus fortes, qui déplace l'ammoniaque de ses sels aussi vivement que peuvent le faire la chaux et la baryte. Elle est elle-même déplacée de ses combinaisons par les alcalis caustiques : mais elle résiste ensuite, sans rien perdre de ses éléments, quelle que soit l'addition de soude ou de potasse, à moins pourtant que la lessive alcaline ne soit concentrée et maintenue quelque temps à l'ébullition.

C'est cette permanence de l'oxyde de mercure ammoniacal, comme combinaison intime d'ammoniaque et de bioxyde de mercure, qui avait fait croire que le précipité blanc et le turbith ammoniacal ne cèdent point à l'action décomposante de la potasse caustique. Le sel de mercure ammoniacal ne résiste pas en réalité : mais la potasse se borne à séparer l'acide. L'oxyde ammonio-mercuriel est simplement éliminé à l'état d'hydrate jaune. Il faut une solution sirupeuse de potasse bouillante pour décomposer partiellement la base hydratée et en chasser de l'ammoniaque. La base brune, anhydre, est plus fixe encore; elle demeure intacte en présence de la lessive de potasse la plus concentrée, portée à l'ébullition. La potasse fondue la décompose en azote, mercure métallique et bioxyde de mercure.

M. Millon a déterminé l'équivalent de cette base : c'est là, sans contredit, le point le plus remarquable de son histoire.

Elle se combine directement aux acides oxalique et sulfurique, quel que soit leur degré de concentration; elle constitue ainsi un oxalate et un sulfate régulièrement définis : elle absorbe très-rapidement l'acide carbonique tant qu'elle est à l'état d'hydrate, et son carbonate très-stable est d'une composition constante, qui correspond à celle de l'oxalate et du sulfate : mais ces acides faibles ou énergiques, employés même en grand excès, se fixent toujours dans la proportion de 1 équivalent.

Cet oxyde complexe, formé de 4 équivalents d'oxyde de mercure, et de 1 équivalent d'ammoniaque, se combine à 1 seul équivalent d'acide carbonique, d'acide oxalique ou d'acide sulfurique.

La combinaison saline se fait instantanément, et la base hydratée enlève l'acide carboniqne à l'atmosphère et au carbonate d'ammoniaque, comme le feraient la chaux et la baryte. Il est même presque impossible d'obtenir la base absolument exempte de carbonate, et cette absorption prompte de l'acide carbonique a fait décrire, dans le principe, l'oxyde de mercure ammoniacal, comme une substance blanchâtre; propriété qui n'appartient qu'au carbonate.

La constitution des sels, formés directement par la base ammonio-mercurielle, a bientôt conduit à remarquer, que plusieurs composés, obtenus par l'action de l'ammoniaque sur les sels mercuriels, le bichlorure, le biiodure, le sulfate, le nitrate, le bromate, se rattachent de la manière la plus simple au groupement complexe de la base.

Le turbith ammoniacal ne diffère en rien du sel obtenu par la combinaison directe de l'acide sulfurique et de la base ammonio-mercurielle. M. Soubeiran a décrit un nitrate qui se laisse représenter exactement par 1 équivalent d'acide nitrique, et 1 équivalent de la même base. M. Rammelsberg a donné une analyse du bromate ammonio-mercuriel qui concorde rigoureusement avec les formules précédentes. On trouve enfin, parmi les produits ammoniacaux qui dérivent du bichlorure de mercure et du biiodure, des groupements dans lesquels 1 équivalent d'oxygène de la base nouvelle est remplacé par 1 équivalent de chlore ou d'iode.

On arrive ainsi à construire la série suivante, qui permet de juger la simplicité et l'étendue de ces rapports.

Base hydratée.....	$3HgO + HgAzH^2 + HO + 2HO$.
Base déshydratée au-dessus de l'acide sulfurique.....	$3HgO + HgAzH^2 + HO$.
Base anhydre à 130 degrés.....	$3HgO + HgAzH^2$.
Carbonate.....	$CO^2 + 3HgO, HgAzH^2 + HO$.
Carbonate à 135 degrés.....	$CO^2 + 3HgO, HgAzH^2$.
Oxalate.....	$C^2O^3 + 3HgO, HgAzH^2$.
Sulfate.....	$SO^3 + 3HgO, HgAzH^2$.
Nitrate de M. Soubeiran.....	$AzO^5 + 3HgO, HgAzH^2, HO$.
Bromate obtenu par M. Rammelsberg.....	$BrO^5, 3HgO, HgAzH^2$.
Chlorure provenant du lavage du précipité blanc par l'eau.....	$2HgO, HgCl, HgAzH^2$.

Iodure obtenu par M. Rammelsberg en faisant bouillir l'ammoniaque à plusieurs reprises avec le biiodure de mercure..... $2HgO, HgI, HgAzH^2$.

Cet arrangement permet, on le voit, de disposer avec régularité les formules les plus anomales des produits ammonio-mercuriels. Parmi ceux qui ne se laissent pas représenter simplement par un sel de la base nouvelle, il en est quelques-uns qui peuvent être considérés comme des sels doubles, formés d'un sel ammonio-mercuriel, combiné à un sel d'ammoniaque. On reconnaît, en effet, par l'expérience directe, que le bioxyde de mercure ammoniacal et les sels qu'il forme, se dissolvent très-bien dans plusieurs sels ammoniacaux, et notamment le sulfate, le nitrate et l'hydrochlorate. M. G. Mitscherlich a analysé les nitrates doubles ainsi formés, et leur composition s'accorde très-bien avec celle d'un sel double; supposition conforme d'ailleurs en tout point aux affinités générales des sels ammonio-métalliques.

Ainsi un des nitrates doubles, obtenus par M. Mitscherlich, a pour formule :

$$AzO^5 + 2HgO + AzH^3.$$

En doublant cette formule, on la représente très-bien par :

$$\underbrace{AzO^5, AzH^3, HO}_{\text{Nitrate d'ammoniaque.}} + \underbrace{AzO^5, 3HgO, HgAzH^2}_{\text{Nitrate de la base nouvelle.}}.$$

L'autre nitrate a pour formule :

$$3(AzO^5, AzH^3, HO) + 4HgO.$$

Cette formule, sans analogie jusqu'ici, dans la constitution saline, peut se disposer ainsi :

$$\underbrace{2(AzO^5, AzH^3, HO)}_{\text{Nitrate d'ammoniaque.}} + \underbrace{AzO^5, 3HgO, HgAzH^2}_{\text{Nitrate de la base.}} + 2HO.$$

Le nitrate de la base, compris dans la formule précédente, ne renferme sans doute que 1 équivalent d'eau, comme le nitrate de M. Soubeiran.

En traitant le sulfate de bioxyde de mercure par l'ammoniaque

caustique en grand excès, on dissout tout le sel; et en faisant évaporer au-dessus de la chaux, dans une atmosphère close, on obtient, avec le temps, de gros cristaux prismatiques, efflorescents, qui, à l'état anhydre, se composent de :

$$SO^3, AzH^3, HO + SO^3, 3HgO, HgAzH^2.$$

Sulfate d'ammoniaque. Sulfate de la base.

Tous les sels ammonio-mercuriels ne peuvent pas rentrer dans la disposition systématique précédente : ainsi le gaz ammoniac paraît se combiner simplement avec 1 ou 2 équivalents, soit de bichlorure de mercure, soit de biiodure : quelques autres formules exigent une discussion nouvelle. Mais M. Millon a l'espoir de faire découler très-naturellement ces formules de celles qu'il convient d'assigner tant aux composés mercuriels qu'aux combinaisons ammonio-métalliques.

Le système de combinaisons, qui a été présenté, constitue déjà un ensemble très-net : il se caractérise en outre par un groupement moléculaire, d'une nature si curieuse, que M. Millon a cru pouvoir le détacher du travail général qu'il a entrepris sur les composés mercuriels.

119. — Sur une série de sels doubles formés de protoxyde et de peroxyde de mercure; par M. Brooks (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVI, p. 63).

Le protoxyde de mercure forme avec le peroxyde une série de sels doubles basiques. Le nitrate double, appartenant à cette série, est le seul qu'on ait noté jusqu'ici, encore n'est-on pas d'accord sur sa composition.

Voici les détails que fournit M. Brooks sur ces combinaisons :

Nitrate mercuroso-mercurique.

Ce sel peut être blanc et cristallisé, mais il est jaune, s'il a été longtemps conservé dans la liqueur où il s'est formé.

On peut, suivant M. Brooks, obtenir le sel jaune très-pur et d'une composition constante, d'après un procédé qui lui aurait été communiqué par M. Wittstock : on fait bouillir dans un large flacon, sur un bain de sable, un mélange de 1 partie de mercure, avec 1 $\frac{1}{2}$ partie d'acide nitrique de 1,2, et on maintient à l'ébullition,

jusqu'à ce que tout le mercure soit dissous. Déjà, pendant cette opération, le sel jaune se dépose; on décante les eaux mères et on dessèche le sel entre des doubles de papier brouillard. Les eaux mères laissent, par l'ébullition, déposer une nouvelle quantité de sel jaune; les derniers dépôts sont mêlés de nitrate mercureux basique blanc.

M. Brooks donne de ce sel la description suivante : il est anhydre; sa couleur devient d'un jaune foncé par la chaleur; il reprend sa couleur première par le refroidissement.

On peut l'exposer progressivement à une température de 200°, sans qu'il s'altère sensiblement.

A cette température, il prit une couleur rouge orange ; mais il redevint jaune par le refroidissement; à 260° il se dégagea de l'acide nitreux; en même temps le sel prit une couleur rouge foncé; à une plus forte chaleur, il donna du peroxyde de mercure pur.

On peut démontrer facilement qu'il y a dans le sel jaune de l'oxyde mercureux combiné avec de l'oxyde mercurique. En effet, en triturant le sel avec le chlorure de sodium, il devient peu à peu d'un rouge brun; en y ajoutant de l'eau et séparant la partie insoluble, on constate d'abord dans le liquide filtré, au moyen de l'hydrogène sulfuré, la présence de l'oxyde mercurique; la partie brune insoluble étant traitée par l'acide hydrochlorique étendu, l'oxyde mercurique se dissout, et il reste du protochlorure de mercure insoluble.

L'eau froide n'altère pas le sel jaune. En le faisant bouillir dans l'eau, au contact de l'air, et en renouvelant l'eau de temps en temps, il reste du nitrate mercureux en solution, pendant qu'il se sépare de l'oxyde mercurique et du mercure métallique. Bouilli dans l'eau, à l'abri du contact de l'air, le sel jaune devient noir; il ne se dégage pas de gaz, même en continuant l'ébullition pendant deux heures. La solution ne contient alors que du nitrate mercurique plus soluble que le nitrate mercureux.

Lorsqu'on traite ce sel par une solution d'hydrate potassique, la liqueur séparée des oxydes ne renferme, outre la potasse libre, que du nitrate potassique qu'on peut obtenir en cristaux bien distincts.

En traitant le sel sec et pulvérisé par l'acide sulfurique à froid, on ne voit pas d'abord de réaction; peu à peu il se développe quelques vapeurs nitreuses; au bout de vingt-quatre heures environ, le

tout se trouve converti en une masse saline blanche. En chauffant, l'acide nitrique est décomposé par l'excès d'acide sulfurique ajouté, et il se manifeste quelques vapeurs rutilantes.

L'auteur s'est attaché, dans ces différentes expériences, à démontrer que les oxydes de mercure sont combinés à l'acide nitrique, et non pas à un degré d'oxydation inférieur de l'azote.

Le protoxyde du sel a été dosé en traitant à froid une quantité pesée de sel par de l'acide chlorhydrique très-étendu. Il se forme ainsi du protochlorure de mercure, qu'on sépare sur un filtre pesé. Dans le liquide filtré, le perchlorure de mercure était converti en sulfure insoluble par l'hydrogène sulfuré; la quantité de bisulfure de mercure servit à calculer la proportion de bioxyde.

L'acide nitrique fut dosé au moyen de l'hydrate barytique. Ces différents procédés analytiques dont M. Brooks n'a pas cherché à évaluer la fidélité, doivent fournir des résultats assez variables, ainsi qu'on peut le reconnaître dans les nombres de l'expérience; néanmoins l'auteur en a déduit une composition qu'il exprime par :

$$AzO^5, 2Hg^2O + AzO^5, 4HgO.$$

Sulfate mercuroso-mercurique.

Le nitrate mercuroso-mercurique peut servir à la préparation d'autres sels basiques de ce genre. Ainsi, lorsqu'on chauffe légèrement le nitrate avec une solution concentrée de sulfate de soude en excès, il se forme, suivant M. Brooks, un sulfate correspondant. Ce sel ressemble par sa couleur au nitrate. Il est insoluble dans l'eau froide; il n'est pas décomposé par l'eau bouillante. Étant parfaitement lavé, il ne contient pas trace d'acide nitrique ni d'eau chimiquement combinée. Il est décomposé par l'acide chlorhydrique qui sépare du protochlorure de mercure.

Dans le liquide filtré, l'hydrogène sulfuré forme un précipité abondant de sulfure de mercure, et une solution de chlorure barytique donne du sulfate barytique.

Les analyses conduisent à une composition qui s'exprime par :

$$SO^3, 2Hg^2O + SO^3, 4HgO.$$

Phosphate mercuroso-mercurique.

Ce sel s'obtient en décomposant le nitrate mercuroso-mercurique par une solution concentrée de phosphate de soude (PhO^5, 2NaO, HO). On chauffe légèrement, sans cependant aller jusqu'à l'ébullition. Le sel, ainsi obtenu, est jaune; s'il reste humide, il noircit au contact de l'air. Il ne renferme ni acide nitrique ni soude.

Traité par l'acide chlorhydrique étendu, il devient blanc et se change en protochlorure de mercure; la liqueur filtrée est précipitée par l'hydrogène sulfuré et donne du bisulfure de mercure. Il contient de l'eau qui ne s'en va pas à 100°, et ne se sépare qu'à la température où le sel se décompose.

Les analyses n'ont pas donné des résultats concordants.

La moyenne de quatre analyses a fourni les nombres qui suivent :

Oxyde mercureux.....	44,72
Oxyde mercurique.....	44,84
Acide phosphorique.....	4,55
Eau (perte).....	5,89
	100,00

Le nitrate mercuroso-mercurique, traité par une solution de pyrophosphate sodique, se décompose rapidement à froid : il se forme un sel dont la couleur est plus foncée que celle des autres sels doubles.

On obtient un oxalate mercuroso-mercurique en traitant le nitrate par une solution d'oxalate potassique neutre. A froid, il ne paraît pas y avoir de décomposition ; mais la décomposition a lieu déjà entre 30° et 50°. Le liquide séparé ne contient ni protoxyde ni peroxyde de mercure. Le sel ainsi préparé est d'un brun rouge ; mais il se décompose déjà bien au-dessous de la température de l'ébullition de l'eau, et se convertit en une masse d'un gris brun, qui contient beaucoup de mercure métallique. Cette décomposition est bien plus rapide que pour l'oxalate mercureux et pour l'oxalate mercurique.

Le travail de M. Brooks appelle l'attention sur des faits intéressants déjà signalés par M. H. Rose : mais il est loin d'apporter la netteté et la précision qu'on doit rechercher dans ce sujet qui offre, il est vrai, des difficultés particulières.

120. — Sur la décomposition du biiodure de mercure par le chlore ; par M. Selmi (*Institut*, 1845, n° 581, p. 67).

Dans une note sur des réactions propres au bichlorure de mercure, M. Millon a fait remarquer que, dans certaines conditions, l'iode peut déplacer le chlore du bichlorure de mercure, et produire du biiodure. Ce fait fournissait l'explication de plusieurs anomalies que semblait présenter le bichlorure de mercure dans ses rapports avec l'iode, l'iodure d'amidon, etc.

M. Selmi s'est attaché à l'étude de ce phénomène, qui constitue une exception si remarquable aux rapports du chlore avec l'iode : il a reconnu en variant les circonstances de l'expérience, que le chlore pouvait quelquefois reprendre sa prépondérance. Il faut pour cela que le chlore soit employé en grand excès : il agit alors par une double affinité sur l'iode et sur le mercure. Mais le déplacement du chlore par l'iode n'en reste pas moins comme un fait acquis et tout à fait digne de fixer l'attention.

121. — Sel double de bichlorure de mercure et d'acétate de cuivre ; par M. Wöhler (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXI, p. 354).

Ce sel double se forme lorsqu'on mélange une dissolution d'acétate neutre de cuivre et une dissolution de bichlorure de mercure, saturées toutes deux à la température ordinaire, et qu'on les laisse en repos pendant longtemps. La nouvelle combinaison se dépose peu à peu en cristaux hémisphériques, à rayons concentriques d'une couleur bleu foncé et d'une grande beauté. Elle est à peu près insoluble dans l'eau froide ; elle se transforme dans l'eau bouillante en une poudre d'un vert clair, tandis que l'eau dissout du perchlorure de mercure.

D'après plusieurs analyses faites par M. Hütteroth, la combinaison bleue est formée de 2 équivalents de bichlorure et de 1 équivalent d'acétate de cuivre sans eau : $2CuO + C^4H^3O^3 + 2HgCl$; elle contient donc en 100 parties :

$HgCl$	67,65
$2CuO + C^4H^3O^3$	32,35.

Peut-être est-il plus exact d'admettre que les parties constituantes y sont groupées suivant la formule :

$$(CuO + 2HgCl) + C^4H^3O^3, CuO.$$

122. — Étude de quelques-uns des phénomènes qui se produisent dans la coupellation des alliages d'argent et d'or ; par M. A. Levol (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 55).

De l'état d'oxydation où se trouvent le plomb et le cuivre dans les coupelles usées. — On n'a rien indiqué jusqu'ici sur le degré d'oxydation du plomb et du cuivre qui imprègnent les coupelles, et ce point paraît très-secondaire dans l'étude des phénomènes de la coupellation; mais M. Levol est parvenu à y donner un intérêt tout particulier, en rattachant avec autant de bonheur que de sagacité ce fait d'oxydation à un autre fait bien connu des essayeurs, et désigné sous le nom d'*éclair*.

Voici d'abord ce que M. Levol établit sur l'état d'oxydation où se trouvent le plomb et le cuivre dans les coupelles usées : le plomb est manifestement à l'état de protoxyde; quant au cuivre, il communique à la substance des coupelles une coloration verte aux limites de laquelle on remarque presque toujours quelques traces rougeâtres décelant la présence du protoxyde de cuivre. Ce mélange des deux oxydes de cuivre se constate encore par l'augmentation d'un poids connu de cuivre introduit dans la coupelle, en mélange avec le plomb, et pesé après son oxydation. La fixation d'oxygène inférieure à la quantité nécessaire pour constituer le bioxyde de cuivre est plus forte qu'il ne convient au cuivre protoxydé. Il faut ajouter que les oxydes infusibles tels que ceux d'étain, de zinc, de nickel, ne pénètrent jamais les coupelles, tandis que les oxydes fusibles de plomb et de bismuth s'y insinuent facilement. Pour que le cuivre pénètre il ne saurait être à l'état de bioxyde, parce qu'il est fixe et infusible à ce degré d'oxydation; à l'état de protoxyde ou d'oxyde intermédiaire, il devient fusible, et s'absorbe alors très-bien par la coupelle.

Du phénomène de l'éclair. — M. Levol rapproche maintenant cette oxydation incomplète du cuivre de la dissolution de l'oxygène dans l'argent fondu, et, de ces deux circonstances, il tire l'explication du phénomène de *l'éclair*. Il admet en effet que l'oxygène abandonné par l'argent en fusion se porte soudainement sur le cuivre demi-oxydé, en élève l'oxydation par une réaction rapide et produit ainsi cette lumière vive qui éclaire la coupelle au moment où l'argent se solidifie. L'éclair du bouton ne saurait être rapporté comme le remarque M. Levol, à un dégagement de chaleur qui se ferait dans le passage de l'état liquide à l'état solide ; car, lorsqu'on

agit sur de l'argent pur ou très-élevé en titre, le phénomène cesse d'avoir lieu. Il faut ajouter encore que *le rochage* de l'argent, dû au dégagement d'oxygène, est d'autant plus prononcé et plus fréquent que l'argent est plus pur ; la présence du cuivre affaiblit la projection du métal en fusion, diminue *le rochage*, et cela se conçoit puisque l'oxygène trouve, au moment d'abandonner l'argent, moyen de se fixer ailleurs.

Quant au phénomène du *rochage*, M. Levol l'attribue au dégagement brusque et considérable de l'oxygène. Il ne pense pas, comme on l'a récemment affirmé, que l'argent soit moins dense à l'état solide qu'à l'état liquide, et que le métal fondu soit comprimé par le retrait des couches extérieures solidifiées les premières.

M. Levol a eu lieu de remarquer que l'argent solide ne surnageait nullement l'argent en fusion ; il a vu le contraire dans plusieurs opérations ; l'argent solide restait au fond de l'argent fondu.

M. Levol termine par une remarque fort curieuse. En cherchant à établir l'influence de l'or sur le phénomène du *rochage*, il a d'abord constaté qu'il fallait un poids d'or très-considérable pour que la projection n'eût pas lieu : elle ne cesse qu'autant que la proportion des deux métaux est à peu près égale. Mais un fait bien inattendu dans le rochage d'un alliage d'argent et d'or, c'est que la partie *éjectée* est bien moins riche en or que la portion d'alliage d'où elle se sépare.

Les nombres fournis dans quatre expériences permettront d'apprécier exactement la différence qui existe entre la composition de la masse et celle de la partie éjectée.

		Partie éjectée.	Masse restante.
Première expérience.	Argent...	902	863
	Or.....	98	137
		1,000	1,000
Deuxième expérience.	Argent...	962	941
	Or.....	38	59
		1,000	1,000
Troisième expérience.	Argent...	958	938
	Or.....	42	62
		1,000	1,000

Quatrième expérience.	Argent...	951	930
	Or.....	49	70
		1,000	1,000

123. — De la nature du peroxyde d'argent, document pour servir à l'histoire de l'argent ; par M. Fischer (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIII, p. 237).

Il est assez difficile de se procurer une quantité notable de peroxyde d'argent en agissant sur une solution de nitrate ou de sulfate d'argent, avec les pôles d'une pile. M. Fischer a déterminé les conditions les plus favorables à cette production.

On dissout 1 partie de nitrate d'argent dans 8 à 10 parties d'eau, et l'on emploie 4 éléments de la pile de M. Bunsen. La dissolution est contenue dans une capsule de platine, et le pôle négatif vers lequel doit se porter le peroxyde d'argent, ne communique avec cette dissolution qu'à travers un cylindre d'argile cuite. La capsule de platine est mise en communication avec l'autre pôle de la pile. Comme l'acide nitrique mis en liberté détruit les cristaux de peroxyde, M. Fischer enlève de temps à autre la liqueur acide et la remplace par une dissolution neutre de nitrate d'argent.

Une solution saturée de sulfate d'argent fournit moins de peroxyde que la dissolution de nitrate.

Dans tous les cas, le peroxyde d'argent qui prend naissance n'est pas pur. Il retient d'abord très-fortement du sel mécaniquement interposé, nitrate ou sulfate d'argent ; puis, ces mêmes sels sont encore combinés en proportion atomique au peroxyde d'argent. La combinaison qui se forme en agissant par la pile sur la combinaison de nitrate ou de sulfate cristallise, en octaèdres réguliers, d'un gris d'acier et d'un éclat métallique.

Desséchée à 100 degrés, la combinaison de peroxyde et de nitrate éprouve une perte constante de 2,45 à 2,51. De 150 à 200 degrés, elle commence à se décomposer ; de l'oxygène se dégage, et le peroxyde est changé en oxyde pendant que les éléments du nitrate restent inaltérés. A 300 degrés, on n'aperçoit aucun indice de décomposition nouvelle. Mais, au delà de cette température, à la chaleur rouge, le produit se décompose complétement ; l'oxyde se réduit, le nitrate fond et dégage des vapeurs nitreuses ; il reste de l'argent métallique. Le peroxyde mêlé de sulfate se comporte d'une manière analogue.

Lorsqu'on lave la combinaison de nitrate et de peroxyde, elle abandonne d'abord à l'eau le nitrate d'interposition, puis en se dissolvant aussi, mais très-faiblement, elle se détruit peu à peu : M. Fischer a fait agir l'eau sur le produit pulvérisé jusqu'à ce qu'elle fût arrivée à produire une décomposition uniforme.

La substance a été considérée alors comme d'une composition fixe ; elle perd 2,5 pour cent de son poids à 100 degrés, et l'ensemble des résultats analytiques conduit à la représenter par

$$AzO^5, AgO + 4AgO^2 + 2HO.$$

124. — De l'action de la lumière sur le chlorure d'argent; par M. C. Wittstein (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXVI, p. 170).

L'auteur assure que le chlorure d'argent perd du chlore en se colorant à la lumière. L'acide nitrique n'agit pas sur le sous-chlorure qui se forme ainsi ; mais l'ammoniaque le décompose en chlorure argentique qui se dissout, et en argent métallique.

Il est certain que le chlorure d'argent, exposé à la lumière solaire, reste blanc s'il est enfermé dans un flacon de chlore humide.

125. — Réduction du chlorure d'argent; par M. Deck (*Chemical Gazette*, n° 56, février 1845, p. 77).

La meilleure méthode de réduction consiste, suivant M. Deck, à mélanger le chlorure avec $\frac{1}{3}$ de son poids de résine noire et $\frac{1}{12}$ de nitre : on chauffe pendant 10 minutes, dans un creuset, à une chaleur rouge, puis au blanc, pendant 20 minutes. L'argent reste au fond du creuset, ou bien est coulé en lingot. Le procédé de M. Gregory est insuffisant, et laisse, quand on opère sur des quantités un peu notables, une grande quantité de chlorure d'argent non décomposé. La méthode de M. Deck ressemble beaucoup à celle que M. Gmelin indique dans son *Traité de Chimie*. Dans cette dernière méthode, proposée par M. Mohr, on calcine 3 parties de chlorure d'argent avec 1 partie de colophane. Lorsque la résine a donné les produits de sa combustion mélangés d'acide hydrochlorique, on applique une forte chaleur et on ajoute une petite quantité de borax pour faciliter la fusion de l'argent.

126. — Sur quelques substances qui réduisent l'oxyde d'argent ; par M. J. STENHOUSE (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 233). — **Sur la substitution de l'argent à l'étain dans la fabrication des miroirs** (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 378).

Un chimiste anglais, M. Drayton, a trouvé le moyen de fixer sur le verre une couche d'argent qui donne un très-beau miroir.

L'opération consiste à prendre une partie de nitrate d'argent dissoute dans l'eau distillée, à y ajouter de l'alcool, du carbonate d'ammoniaque, de l'ammoniaque et de l'huile essentielle de cassia, et à verser la liqueur ainsi préparée sur le verre, en y introduisant, au moment de l'opération, de l'huile essentielle de girofle. Au bout de deux heures, le verre se trouve argenté, et fournit un miroir métallique très-pur.

M. Stenhouse a fait quelques expériences sur cette réduction des solutions d'argent. Il a d'abord reconnu l'exactitude parfaite des faits annoncés par M. Drayton ; il a vu en outre que le nombre des substances capables de réduire l'argent à l'état de miroir est considérable. Il cite le sucre de raisin, qui agit plus rapidement à chaud qu'à froid ; le sucre de canne, qui exige toujours le concours de la chaleur, ainsi que la gomme, l'amidon, la phloridzine et la salicine, qui ne réduisent l'argent qu'après une ébullition prolongée.

Les huiles de térébenthine et de laurier, et la résine de gaïac, n'agissent que difficilement, encore faut-il des liqueurs concentrées. L'huile du piment se compose d'une partie acide plus pesante que l'eau, fournissant des combinaisons cristallisées avec les bases. Cette partie acide et pesante agit promptement, même à froid, et donne des résultats aussi nets que les huiles de cassia et de girofle. La partie de cette huile, plus légère que l'eau, est sans action sur les sels d'argent, même après une longue ébullition.

M. Stenhouse a essayé sans succès les acides cinnamique, benzoïque, méconique, coménique, tannique et pyrogallique : le benjoin, l'élémi, l'oliban et la glycérine.

127. — Sur la densité du platine ; par M. MARCHAND (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIII, p. 385).

MM. Hoffmann et Erdmann ont déterminé la densité du platine. Cette densité = 21,2668 dans le vide, et à 0°.

M. Marchand a trouvé le nombre 21,31 pour densité du platine écroui. M. Berzelius avait donné le nombre 21,45 sans tenir compte de la température et de la pression.

D'après M. Marchand, la densité du platine fondu serait au-dessous de 21.

128. — De l'action de l'ammoniaque sur le protochlorure de platine; par M. Michel Peyrone (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 205).

Dans cette seconde communication de M. Peyrone, on trouve une méthode pour obtenir facilement, à l'état cristallisé, le sel double formé de protochlorure de platine et de chlorure d'ammonium; l'auteur fournit de plus quelques indications sur plusieurs corps qui possèdent la même composition que le sel vert de Magnus, mais qui paraissent s'en éloigner par leurs propriétés.

Pour préparer le chlorure double, on sature par le carbonate d'ammoniaque une solution de protochlorure de platine dans l'acide chlorhydrique. Le résidu rouge, obtenu après l'évaporation à siccité, est un mélange du chlorure double avec le sel ammoniac qu'on enlève facilement par des lavages réitérés à l'alcool. Avant de traiter par l'eau le composé insoluble dans l'alcool, il est avantageux de l'exposer à l'air pour laisser évaporer l'alcool dont la présence devient nuisible quand il s'agit d'obtenir le produit à l'état cristallisé.

Le chlorure double, extrêmement soluble dans l'eau, donne par une évaporation lente de beaux prismes carrés, dont la longueur dépasse souvent un décimètre. Ces cristaux, parfaitement transparents et d'un rouge grenat, ont pour formule $PtCl + AzH^3, HCl$ après dessiccation à 100°.

En traitant une solution bouillante de protochlorure de platine dans l'acide chlorhydrique, par le carbonate d'ammoniaque, on peut obtenir, d'après M. Peyrone, plusieurs corps isomères du sel vert de Magnus; tantôt ce sont des cristaux d'un rouge grenat insolubles dans l'eau froide, décomposables dans l'eau bouillante, tantôt des écailles rougeâtres solubles dans l'eau froide et surtout solubles dans l'eau bouillante sans altération.

M. Peyrone n'a pu déterminer avec précision les circonstances dans lesquelles se forme l'un ou l'autre de ces corps. Il décrit en outre de petits octaèdres d'un rouge orange vif, peu solubles dans l'eau froide et solubles dans environ 50 fois leur poids d'eau chaude.

Ces cristaux obtenus en faisant réagir le protochlorure de platine en dissolution sur une liqueur ammoniacale contenant le chlorure Az^2H^6, PtCl, ont aussi la composition du sel vert AzH^3, PtCl.

Cette composition paraît donc commune à plusieurs corps différents entre eux par leurs propriétés : outre les isomères précédents, pour lesquels on aimerait à connaître un mode de préparation certain, il existe encore deux composés isomériques décrits par M. Reiset. (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 160.)

L'étude des isomères que fournissent les substances minérales présente certainement un grand intérêt, mais il faudrait apporter dans l'examen de toutes les conditions qui se rattachent à ces phénomènes une définition rigoureuse, que M. Peyrone n'est pas toujours parvenu à obtenir.

L'auteur termine par une discussion de forme assez théorique, mais qui n'ajoute rien aux données positives que nous avons surtout cherché à extraire de son Mémoire.

129. — Addition à la dynamique chimique du platine ; par M. Döbereiner (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 145).

M. Döbereiner vient d'augmenter le nombre des réactions intéressantes déterminées par le contact du platine divisé.

Sous l'influence de la mousse de platine, l'acide formique contenant 1, 2, 3 équivalents d'eau, ou même davantage, se transforme rapidement en acide carbonique et en eau.

$$C^2HO^3 + 2O = 2CO^2 + HO.$$

Cette combustion élémentaire s'opère à la température ambiante, aux dépens de l'oxygène de l'air.

Quelques gouttes d'acide formique versées sur l'éponge de platine suffisent pour déterminer instantanément l'incandescence du métal.

Dans les circonstances de température où M. Döbereiner s'est placé, les acides succinique, malique, citrique, tartrique et racémique, ont résisté à l'influence oxydante du platine. Toutefois, nous rappellerons ici qu'en dirigeant un courant d'oxygène sur un mélange intime de mousse de platine et de plusieurs substances organiques, on a obtenu ainsi de véritables combustions à des températures peu élevées. « A 160°, par exemple, l'acide tartrique four-

« nit déjà de l'eau et de l'acide carbonique; au-dessous de 250 de-
« grés, le poids de l'eau et de l'acide carbonique obtenus représente
« à peu près la composition élémentaire de l'acide. L'acide racémi-
« que se comporte d'une manière analogue. » (*Mémoire sur les phénomènes chimiques dus au contact. Annales de Chimie et de Physique*, t. VIII, 3e série, p. 285, année 1843.)

En humectant l'éponge de platine avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude caustique, M. Döbereiner a pu déterminer, à la température ambiante, l'oxydation de l'alcool et de l'esprit de bois. Le dégagement de chaleur et la réaction durent jusqu'à ce que l'alcali soit saturé par les acides acétique et formique qui sont le résultat de cette oxydation.

Le noir de platine, bien préparé, acquiert sous l'influence des alcalis un pouvoir oxydant tel, que tous les sucres susceptibles de fermenter se décomposent rapidement en acide carbonique et eau.

M. Döbereiner a vainement employé le platine sous ces deux formes pour transformer l'ammoniaque en eau et acide nitrique, et les chlorures alcalins en chlorates.

Enfin, le platine n'a pas donné à l'hydrogène, au moins à la température ordinaire, le pouvoir de désoxyder en partie l'acide carbonique.

130. — Moyen de séparer l'or et le platine de l'étain et de l'arsenic; par M. Elsner (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 310).

M. Elsner, partant d'alliages qu'il avait composés, n'a pu précipiter entièrement l'or avec le protosulfate de fer, en présence du bichlorure d'étain. Le moyen le plus convenable, à son avis, est de précipiter tous ces métaux par le zinc métallique et de les traiter ensuite par un courant de chlore, dont on aide l'action par la chaleur. Les chlorures d'étain ou d'arsenic sont volatilisés.

Quant au platine, il est complétement précipité, en présence des métaux indiqués, par une dissolution de sel ammoniac.

131.—Mémoire sur la coloration bleue de l'or en feuilles minces et des corps opaques très-divisés; par M. Alph. Dupasquier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 64).

Quand la lumière traverse une feuille d'or battu, elle prend une couleur bleue très-prononcée, phénomène considéré jusqu'à présent

comme caractéristique à l'égard de ce métal; on le remarque en effet également lorsque l'or, précipité chimiquement dans un liquide, y reste quelque temps à l'état de suspension.

L'observation accidentelle de quelques faits isolés a conduit M. Dupasquier à reconnaître que ce phénomène n'est pas spécial à l'or; plus tard, l'expérimentation lui a donné la certitude qu'il est général aux corps opaques; qu'il se produit, avec plus ou moins d'intensité, toutes les fois que la lumière traverse un métal réduit à l'état de feuilles extrêmement minces, ou un corps quelconque considéré comme opaque, lorsque, dans un grand état de division, ce corps se trouve retenu quelque temps à l'état de suspension, soit dans un liquide, soit dans une vapeur, soit dans un gaz incolore. L'auteur a reconnu également, par de nombreuses expériences, que ce phénomène est indépendant de la nature du fluide où s'opère la précipitation, et qu'il se manifeste d'ailleurs, quelle que soit la couleur du corps solide, se précipitant à l'état de particules extrêmement ténues. La transparence ou la translucidité, même imparfaite, des corpuscules suspendus en grand nombre dans un fluide, a paru seule être un obstacle à la production de ce phénomène.

132. — Action du perchlorure d'or sur l'hyposulfite de soude; par MM. Fordos et Gélis (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 394).

M. Fizeau emploie pour fixer les images daguerriennes une liqueur qu'il compose en prenant, d'une part, 1 gramme de chlorure d'or dissous dans 500 grammes d'eau distillée, et d'autre part 3 grammes d'hyposulfite de soude (S^2O^2, NaO) cristallisé dissous dans la même quantité d'eau. On verse la dissolution d'or dans celle de l'hyposulfite, peu à peu, en agitant; la liqueur rougit et se décolore ensuite. Elle ne contient pas de sulfate de soude, car le précipité formé par le chlorure de baryum se dissout dans l'acide hydrochlorique; quant à l'or, il est, comme on va le voir, à l'état de protosel.

Cette liqueur ne saurait se concentrer : elle se décompose même par l'évaporation dans le vide.

MM. Fordos et Gélis ont reconnu d'abord que la même liqueur pouvait très-bien se préparer en partant de solutions concentrées des deux sels : elle précipite alors très-abondamment par l'alcool à 40. Il faut seulement attendre, après chaque addition du sel d'or, que la décoloration du produit rouge soit complète; autrement il se

formerait un premier produit de réaction, brun, dont les auteurs de ce travail n'ont pas déterminé la nature.

Le précipité formé par l'alcool est un mélange d'où l'on sépare un sel particulier, en reprenant le produit dans une petite quantité d'eau, et le précipitant à plusieurs reprises par l'alcool absolu.

Le sel ainsi purifié est incolore, cristallisé en aiguilles, d'une saveur sucrée; insoluble dans l'alcool très-concentré; fort soluble dans l'eau.

Sa dissolution aqueuse présente les mêmes propriétés, pour les usages du daguerréotype, que la liqueur de M. Fizeau.

La chaleur le décompose : elle lui enlève d'abord de l'eau de cristallisation à une température supérieure à 100 degrés : à 150 ou 160 degrés, le sel jaunit légèrement, mais sans se décomposer encore. La proportion d'eau enlevée par la chaleur est de 6 à 7 %; mais le sel reprend cette eau à l'atmosphère avec facilité. Lorsqu'on le chauffe fortement, il laisse pour résidu de l'or et du sulfate de soude, sans trace de chlorure : cette réaction a rendu son analyse très-facile. L'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins forment dans ce sel un précipité brun jaunâtre.

Sa composition doit être représentée par

$$S^2O^2,Au^2O + 3(S^2O^2,NaO) + 4HO.$$

Le sulfate de protoxyde de fer, le chlorure d'étain et l'acide oxalique ne précipitent point l'or contenu dans le sel de MM. Fordos et Gélis. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique dilués et les acides végétaux peuvent être ajoutés à la dissolution sans déterminer ni dépôt de soufre, ni dégagement d'acide sulfureux, ce qui caractérise, on le sait, les hyposulfites simples.

Lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum à la dissolution de l'hyposulfite double d'or et de soude, il se fait un précipité gélatineux dans lequel MM. Fordos et Gélis assurent que le baryte remplace la soude.

Les hyposulfites doubles dans lesquels existe le protoxyde d'or sembleraient donc susceptibles de former des groupements complexes, dans lesquels les éléments réunis en combinaison intime affecteraient dans la décomposition double un mode d'échange tout spécial, analogue à celui qui s'observe dans les cyanures composés.

MM. Fordos et Gélis se proposent d'étudier la série saline que forme l'hyposulfite d'or.

Nous ajouterons encore que le sel double d'or et de soude qui vient d'être décrit absorbe l'iode, le fait disparaître et donne naissance à de l'hyposulfate de soude bisulfuré.

En examinant les eaux mères qui surnagent le sel qu'ils ont découvert, MM. Fordos et Gélis y ont reconnu l'existence du chlorure de sodium et de l'hyposulfate bisulfuré de soude.

La réaction primitive paraît même s'accomplir entre le perchlorure d'or et l'hyposulfite de soude, dans des proportions telles qu'il ne se produit exactement que le sel double, de l'hyposulfate sulfuré et du chlorure de sodium.

$$8(S^2O^2,NaO)+Au^2Cl^3+4HO=2(S^4O^5,NaO)+3NaCl+\underline{S^2O^2,Au^2O+3(S^2O^2,NaO),4HO}$$

133. — Analyse du résidu de platine insoluble dans l'eau régale ; par M. Osann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIV, p. 197). **— Sur le polin de M. Osann ;** par M. Claus (*ibid.*, t. LXIV, p. 622). **—Analyse du résidu de platine. Découverte d'un nouveau métal ;** par M. Claus (*ibid.*, t. LXV, p. 200).

Les recherches de M. Osann sur les résidus de platine ont fourni les premières indications sur l'existence d'un corps nouveau; en s'occupant du même sujet, M. Claus est arrivé à fournir des notions très-précises sur un métal particulier, *le ruthénium*, et sur son mode de préparation.

Quelques discussions qui se sont élevées entre ces deux chimistes porteraient à croire que le corps isolé par M. Osann (*polin*) est différent du ruthénium de M. Claus; nous nous bornons à reproduire les détails, assez nombreux déjà, qui commencent l'histoire du ruthénium.

M. Claus traite les résidus de platine par le nitre, avec lequel il les fait fondre dans un creuset, par parties égales. La masse fondue au rouge est versée dans une capsule de fer, puis épuisée successivement par l'eau et par l'eau régale. Chacun de ces traitements donne une liqueur dans laquelle se trouve du ruthénium; mais c'est surtout dans la partie inattaquée, et résistant également à l'eau et à l'eau régale, que se trouve le nouveau métal. M. Claus calcine de nouveau ce résidu avec le nitre.

La masse pâteuse remuée encore chaude avec une spatule de fer est traitée par l'eau distillée, après qu'elle est refroidie; le liquide s'éclaircit par le repos; on décante avec précaution, on

ajoute encore de l'eau, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'eau n'enlève plus rien. La solution, d'un beau jaune orange, contient du chromate, du ruthéniate et du silicate de potasse, sans traces d'iridium. En versant un peu d'acide nitrique, il se forme un précipité volumineux d'un noir velouté, qui est de l'oxyde de ruthénium potassique, contenant de l'acide silicique. Ce précipité, traité par l'acide chlorhydrique, se dissout d'abord avec une couleur verte, puis, en chauffant, avec une belle couleur orange. La solution est évaporée presque à sec, en ayant soin qu'il y ait toujours de l'acide en excès.

L'acide silicique se précipite sous forme de gelée. On ajoute à la solution filtrée une solution saturée de chlorure potassique. Il se précipite du chloride ruthénio-potassique; les eaux surnageantes donnent, par l'évaporation encore, beaucoup de sel. C'est ce sel qui fournit le métal et ses composés : l'extraction définitive, dont les détails sont donnés plus loin, se borne à la réduction du sel double par l'hydrogène.

Le ruthénium est pulvérulent, d'un gris foncé, doué de peu d'éclat, s'il a été préparé par la réduction du chloride; il possède, au contraire, un éclat métallique, d'un gris blanc, s'il a été obtenu par la réduction de l'oxyde de ruthénium Ru^2O^3; il est très-peu fusible, et beaucoup plus léger que l'iridium.

$0^{gr},838$ de métal absorbent par la calcination $0^{gr},155$ d'oxygène, et se changent en un oxyde d'un bleu foncé, qui n'est pas réduit à la chaleur blanche, mais que l'hydrogène réduit à l'aide de la chaleur.

Fondu avec du sulfate acide de potasse, il n'est pas dissous: fondu avec du nitre, il donne une masse d'un vert foncé, qui produit dans l'eau une solution de ruthéniate de potasse, d'une odeur faible *sui generis*. Les acides en précipitent de l'oxyde de ruthénium.

Ces propriétés suffisent déjà pour distinguer le ruthénium de l'iridium et du rhodium, il faut ajouter qu'un courant d'hydrogène sulfuré, dirigé dans la dissolution du perchlorure, ne précipite le métal que partiellement à l'état de sulfure noir, pendant que le chloride se change en chlorure d'un beau bleu d'azur, qui n'est que difficilement décomposé par l'hydrogène sulfuré.

En plongeant une lame de zinc dans la solution du perchlorure jaune orangé, on voit, au bout de quelque temps, la liqueur se

colorer en bleu d'azur ; plus tard elle se décolore, et il se précipite, quoique incomplétement, du ruthénium métallique.

Les alcalis et le borax précipitent le perchlorure en noir : il se dépose un oxyde contenant de l'alcali.

Le cyanoferrure de potassium n'y produit pas d'abord d'altération ; plus tard la liqueur se décolore, et enfin elle prend une couleur vert de chrome.

Le cyanure de mercure produit un précipité d'un bleu foncé, tandis que la liqueur se colore en bleu.

Le nitrate d'argent fournit un réactif important ; il précipite en noir la solution de chloride de ruthénium. Le précipité est un mélange de chlorure d'argent et d'oxyde de ruthénium : si l'on traite ce précipité par l'acide nitrique, l'oxyde de ruthénium (probablement en perdant de l'oxygène) se dissout dans l'acide, avec une couleur rouge cerise, pendant que le chlorure d'argent reste blanc. En ajoutant, au lieu d'acide nitrique, de l'ammoniaqne en excès, le chlorure d'argent se dissout, et il reste de l'oxyde de ruthénium noir. Le perchlorure d'iridium offre des analogies, mais la distinction est facile. Par l'addition du nitrate d'argent, il se forme, dans le perchlorure d'iridium, un précipité bleu indigo, mélangé d'oxyde d'iridium et de chlorure d'argent. Ce précipité commence, au bout de quelques instants, à se décolorer, et quelques heures après, la décoloration est complète. Le liquide, qui surnage le chlorure d'argent jaunâtre, est incolore. En y ajoutant de l'ammoniaque, le chlorure d'argent se dissout, et l'iridium reste, sous forme d'un composé, blanc jaunâtre. Ce réactif de l'iridium est extrêmement délicat.

Le ruthénium forme des chlorures ayant les plus belles couleurs de l'iris, vert, bleu, violet, rouge pourpre, rouge vif, jaune orange. Cette dernière coloration appartient sans doute au chlorure le plus élevé Ru^2Cl^3 ; c'est le plus stable, il s'obtient facilement ainsi que le sel double de potassium et d'ammonium. Le premier de ces sels $2KCl + Ru^2Cl^3$ est formé de très-petits cristaux brillants dont la forme est très-distincte par un grossissement de 400 fois. Ce sont des cubes transparents d'un jaune orange. Le sel se présente en masse sous forme d'une poudre cristalline brune avec une teinte violette. Ce sel se décompose très-facilement dans une solution neutre, surtout à chaud ; la liqueur se fonce et devient à la fois noire et opaque ; il s'y dépose un précipité noir, volumineux, qui est probablement un com-

posé basique, pendant que la liqueur est encore trouble et de couleur foncée : en présence d'un acide libre la décomposition ne s'effectue pas. Dans cet état, ce sel a une grande puissance tinctoriale, qui dépend de l'extrême division du précipité noir, en partie, suspendu dans la liqueur. Lorsqu'on dissout un milligramme du sel dans 4 grammes d'eau, et qu'on chauffe le liquide, celui-ci devient noir comme de l'encre et peut être mêlé encore avec 30 grammes d'eau, sans perdre sensiblement de son intensité de coloration.

Traitée par l'ammoniaque, la solution du chlorure double $2\,KCl^2 + Ru^2Cl^3$ donne un précipité noir contenant du chlore et de l'ammoniaque ; le même sel dissous dans l'acide chlorhydrique et évaporé à sec laisse un résidu salin d'un vert sale. Ce résidu repris par l'eau donne un liquide non transparent, d'un rouge cerise foncé, qui, par l'addition d'un peu d'acide nitrique et par l'évaporation, prend diverses couleurs, le violet, le bleu, le rouge pourpre, le rouge cerise, le brun et le jaune orange. Ce chlorure double est assez peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et insoluble dans l'alcool. Il a une saveur franchement amère, astringente, non métallique, tandis que le sel d'iridium a une saveur amère nauséabonde. Réduit en poudre, le sel est d'un rouge brun.

On obtient le perchlorure Ru^2Cl^3 en chauffant dans l'eau régale la poudre métallique obtenue par réduction. Une petite partie se dissout avec une coloration jaune orange. En évaporant la solution à siccité, il reste une masse d'un brun jaunâtre, non cristalline, déliquescente. Elle se dissout facilement dans l'eau, en déposant un produit basique d'un jaune brun.

Le ruthénium ne peut être obtenu en calcinant avec de la soude le chloride ruthénio-potassique ; car, dans cette opération, le ruthénium s'oxyde et forme avec la soude un ruthéniate qui se dissout dans l'eau avec une couleur jaune orange.

En faisant arriver du gaz chlore sur du ruthénium faiblement calciné, il se sublime un chloride sous forme de vapeur jaune. La plus grande partie du métal reste cependant non attaquée.

Voici maintenant quelques recherches analytiques qui démontrent suffisamment que ce métal n'est pas de l'iridium.

L'analyse du composé principal $2KCl + Ru^2Cl^3$ fut exécutée d'après deux méthodes qui devaient se contrôler. Le sel fut pesé dans une boule de verre et réduit par l'hydrogène, le chlore combiné au ruthénium fut calculé par la perte ; le mélange de chlorure

de potassium et de métal fut épuisé par l'eau, qui donna ensuite, par évaporation, la quantité de chlorure de potassium. Le métal recueilli sur un très-petit filtre fut introduit dans un creuset de platine, puis filtre et métal furent chauffés dans un courant d'hydrogène.

L'autre méthode qui avait pour but de doser directement le chlore, consistait à mêler le sel pesé dans un creuset de platine avec une quantité convenable de baryte caustique, à humecter le mélange d'eau, à le dessécher et à le réduire enfin dans un courant d'hydrogène. La masse réduite fut humectée, jetée sur un filtre, puis épuisée d'abord par l'eau bouillante, et enfin par de l'eau aiguisée d'acide nitrique. Le chlore fut précipité dans la liqueur à l'état de chlorure d'argent, celui-ci fut fondu et pesé; le métal fut ensuite déterminé comme précédemment.

La préparation d'un sel propre à l'analyse est assez difficile, parce que le chloride de ruthénium est facilement décomposable. On doit évaporer une solution acidulée par l'acide hydrochlorique. On lave les cristaux avec de l'eau acidulée et on les dessèche à la température ordinaire. Le sel ainsi purifié présente sous le microscope des cristaux cubiques sans mélange étranger. Afin de le dessécher convenablement pour l'analyse, il faut le maintenir à 200 degrés dans un courant de chlore.

Le dosage direct du chlore a donné :

I.	0,704 gr.	ont donné	1,364	de chlorure d'argent,	48,30	0/0 de chlore.
II.	0,654	—	1,268	— —	48,95	

Le sel se trouve contenir un peu moins de 1 pour 100 d'eau.

En comparant ces résultats analytiques avec ceux fournis par le chloride potassio-rhodique et décrits par M. Berzelius, on y voit une remarquable concordance; cette concordance est encore plus grande en comparant la composition des oxydes de ruthénium avec ceux du rhodium. En effet, le ruthénium pulvérulent réduit, s'oxyda d'abord facilement par la calcination et prit en peu de temps 15 pour 100 d'oxygène; puis, l'oxydation se fit plus lentement.

Après que l'oxyde n'augmenta plus de poids, il fut exposé à une très-forte calcination au fourneau à vent, et il absorba encore quelques milligrammes d'oxygène. Le total de l'oxygène absorbé était de 18,4 d'oxygène pour 100 de métal.

0gr,752 d'hydrate d'oxyde de ruthénium noir précipité par le carbonate de potasse dans la solution de chloride de ruthénium et lavé pendant huit jours, donnèrent à l'analyse :

0gr,166 d'eau.
0, 102 oxygène.
0, 424 métal.
0, 060 hydrate de potasse.

En mettant de côté l'eau et la potasse, l'oxyde contient 75,9 de métal pour 100, ce qui conduit à une composition analogue à celle que M. Berzelius a assignée à l'oxyde de rhodium R^2O^3.

Le chlorure double analysé est donc $2KCl + Ru^2Cl^3$; l'oxyde obtenu par calcination $3RuO + Ru^2O^3$; l'oxyde précipité Ru^2O^3.

Il suit de là que le ruthénium est un congénère remarquable du rhodium, et ressemble tout à fait à celui-ci dans ses combinaisons. On peut le considérer comme isomorphe avec le rhodium, et lui assigner le même équivalent, savoir : 651,387. L'accord des résultats analytiques pourrait faire supposer que le nouveau métal n'était que du rhodium; mais les différences qui existent entre ces métaux rejettent une pareille supposition.

1. Le ruthénium, fondu avec du nitre ou avec de la potasse, se dissout complétement dans l'eau avec une coloration jaune orange : le rhodium par le même traitement donne un oxyde d'un vert brun qui ne se dissout ni dans l'eau ni dans les acides.

2. Le ruthénium n'est pas dissous, par sa fusion, avec le sulfate acide de potasse.

3. Le chloride de ruthénium a une couleur jaune orange, et donne, avec les alcalis, un hydrate d'oxyde noir. Le chloride de rhodium pur a une couleur rouge rose, et donne, par les alcalis, un oxyde d'un jaune clair.

4. L'hydrogène sulfuré, qui traverse une solution de chloride de ruthénium, convertit celui-ci, avec élimination de sulfure de ruthénium, en un chlorure bleu foncé. Le chloride de rhodium, au contraire, est en partie décomposé et en partie inaltéré dans la liqueur qui présente une couleur rouge rose.

5. La solution du chloride de ruthénium neutre se décompose

très-facilement, surtout à chaud : elle devient noire, et non transparente, par suite de la formation d'un composé basique. Le chloride de rhodium est très-stable.

Le travail de M. Claus avait été primitivement entrepris dans le but de déterminer la nature des résidus de platine; il est arrivé, dans le courant de ses recherches, à constater sur l'osmium plusieurs faits qui sont d'accord avec ceux que M. Frémy a fait connaître. Ainsi, M. Claus décrit un acide de l'osmium qui se représente par OsO^3 dans sa combinaison avec la potasse, laquelle a pour formule : $OsO^3,KO + 2HO$. Il ajoute encore sur ce sujet quelques données intéressantes. Ainsi, l'acide osmique OsO^4 se réduit au contact de la potasse en acide osmieux OsO^3, sans l'intervention d'aucun agent de réduction. Il faut traiter l'acide osmique par un excès de potasse, et chauffer quelque temps, la liqueur se colore en rouge brun, et, par l'addition d'un acide, fournit un précipité noir abondant. Cette décomposition de l'acide osmique, en présence de la potasse seule, est d'autant plus remarquable que tous les composés oxygénés de l'osmium se suroxydent à l'air.

On obtient des phénomènes analogues avec la baryte caustique. En ajoutant de l'acide osmique à une solution barytique bouillante, et en laissant reposer longtemps dans un flacon fermé, il se forme d'abord un précipité vert, floconneux, amorphe, qui se change peu à peu en cristaux stellaires prismatiques d'un éclat de diamant. Ce sel est insoluble dans l'eau, il renferme 1 équivalent de baryte, 1 équivalent de métal et 1 atome d'eau. La formule est donc : $BaO, OsO^3 + HO$.

La solution de l'osmite de potasse donne, avec les solutions métalliques, des précipités noirs ou bruns.

En traitant par un courant d'oxygène le sulfure d'osmium, dans un tube chauffé, et recueillant les produits dans un petit récipient bien refroidi, M. Claus a obtenu de l'acide osmique. Il passe sous forme liquide et se solidifie dans le récipient; en même temps il s'y condense un liquide bleu foncé qui est un composé d'acide osmique et d'acide sulfureux. Ce composé, extrêmement volatil, surnage et peut être facilement décanté de l'acide osmique pur. Ce mode de production n'est cependant pas avantageux pour la préparation de l'acide osmique, parce que beaucoup d'osmium passe dans le composé bleu.

134. — Sur un alliage cristallisé, composé de zinc, fer, plomb et cuivre; par M. Warren de la Rue (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVII, p. 370).

En examinant au microscope le résidu spongieux obtenu par la fusion d'un zinc amalgamé ayant servi à une batterie galvanique, l'auteur a trouvé que ce résidu était composé de petits prismes rhomboédriques parfaitement nets, dont quelques angles ont pu être mesurés.

L'analyse de ces cristaux a donné :

Zinc	90, 0
Fer	2,56
Plomb	6, 0
Cuivre	1,44
	100,00

M. Warren de la Rue a eu l'idée d'exprimer en équivalents la composition de cet alliage; elle pourrait se représenter par :

$$240Zn + 8Fe + 5Pb + 4Cu.$$

En fondant de nouveau ces cristaux, on obtient un alliage beaucoup plus fusible qu'eux, et un résidu moins fusible.

135. — Analyse des bronzes de différentes machines; par M. E. Schmidt (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 456).

1° Bronze d'une machine locomotive anglaise :

Étain	9,45
Plomb	7,05
Cuivre	73,61
Zinc	9,00
Fer	0,42
	99,53

2° Bronze de différentes locomotives belges ;

A		B	
Étain	12,75	Étain	2,44
Cuivre	85,25	Cuivre	89,03
Zinc	2,03	Zinc	7,82
.....	.....	Fer	0,79
	100,03		100,08

C métal du régulateur.		D	
Étain	12,38	Étain	3,57
Cuivre	86,82	Cuivre	90,24
Fer	traces.	Zinc et fer	6,38
	99,20		100,19

3° Bronze de deux machines locomotives de Seraing :

A		B	
Étain	13,97	Étain	2,40
Cuivre	86,03	Cuivre	89,04
.....	.....	Zinc	9,02
	100,00		100,46

136. — Analyses d'alliages employés pour le clichage des planches à la perrotine ; par M. Girardin (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. VIII, p. 104).

Dans les fabriques d'indiennes où l'on emploie la perrotine pour l'impression des tissus, on a pris l'habitude de clicher les planches d'impression avec des alliages fusibles dont la composition varie beaucoup.

L'alliage le plus souvent employé est composé sur 100 parties de :

Plomb	33,3
Bismuth	33,3
Étain	33,3
	99,9

En voici un autre, plus dur, qui est employé par un graveur des environs de Bolbec :

Plomb	32,5
Bismuth	10,5
Étain	48,0
Antimoine	9,0
	100,0

137. — Analyse d'un miroir métallique chinois (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 443.)

Analyse de M. Kampmann :	Cuivre	80,823
	Plomb	9,389
	Antimoine	8,431
		98,643
Analyse de M. Stengel :	Cuivre	80,850
	Plomb	10,038
	Antimoine	8,430
		99,318
Moyenne	Cuivre	80,836
	Plomb	9,071
	Antimoine	8,430
		98,337

Cet alliage ne contient ni fer ni arsenic.

138. — Analyse d'une arme celtique ; par M. Fresenius (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 136).

Cette arme, trouvée près de Giessen, était recouverte d'une *patine* mince, d'aspect brunâtre. Son analyse a donné, pour 100 parties :

Cuivre	91,99
Étain	6,73
Plomb	0,69
Fer	0,28
Nickel	0,31
Manganèse, Zinc	traces.
	100,00

On voit que cet alliage possède à peu près la même composition que le métal des cloches, qui contient généralement 90 pour 100 de cuivre, pour 10 d'étain.

139. — Analyse de divers coins en bronzes antiques, trouvés dans le département de l'Oise ; par M. Amédée Moessard (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1177).

N° 1, trouvé en décembre 1838 dans le bois des Ageux, près Liancourt. Cet alliage est blanc et très-dur.

Cuivre	0,8124
Étain	0,1876
Arsenic	traces.
	1,0000

N° 2, trouvé dans les environs de Cherbourg.

Cuivre	0,8929
Étain	0,1071
	1,0000

N° 3, alliage d'un beau jaune, difficile à buriner, copeaux cassants comme ceux de la fonte. (Cet instrument a été trouvé dans une carrière de pierre calcaire, dont l'exploitation était abandonnée depuis des siècles.)

Cuivre	0,9052
Étain	0,0948
	1,0000

N° 4, trouvé au camp romain de Bailleul-sur-Therrain, près Bresse.

Cuivre	0,8280
Étain	0,1720
Arsenic	traces.
	1,0000

N° 5, trouvé au camp romain de Bresse; un peu plus jaune que le précédent.

Cuivre	0,8029
Étain	0,1971
	1,0000

N° 6, trouvé dans les environs de Pont-Sainte-Maxence en 1841; cet alliage est mou.

Cuivre et traces d'argent	0,9044
Étain et traces d'antimoine	0,0956
Arsenic	traces.
	1,0000

N° 7, trouvé dans les environs de Pont-Sainte-Maxence, en 1841; cet alliage est blanchâtre et dur.

Cuivre et traces d'argent	0,8802
Étain	0,1198
Arsenic	traces.
	1,0000

Les alliages n°s 1 et 7 diffèrent de tous les autres par leur couleur et leur dureté; leur composition ne rend point compte de ce fait.

MINÉRAUX ET EAUX MINÉRALES.

140.— Analyse d'un silicate artificiel ; par M. L. DE MORO (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 354).

Dans une fonderie de fer à Vienne, on a trouvé à la surface d'une masse retirée du fourneau, un minéral sous forme de nombreux cristaux. Ils sont opaques, leur couleur est d'un gris plus ou moins foncé : leur densité = 4,03.

Moyenne de trois analyses :

Acide silicique	39,97
Oxyde ferreux	41,91
Oxyde manganeux	15,28
Chaux	0,72
Magnésie	2,38

L'oxygène de l'acide silicique (21) est à celui des bases (14), comme 3 : 2; d'où la formule : $SiO^3 + 2MO$.

141.—Analyse d'un brillant artificiel, imitation du diamant (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 458).

Silice	38,8
Oxyde de plomb	53,0
Potasse et soude	8,2
Alun et oxyde de fer	traces.
	100,0

Cette analyse, exécutée par M. Koetig, s'accorde parfaitement avec celle des *pierres de stras* par M. Dumas.

142. — Analyse des produits obtenus par la fusion des minerais de cuivre, à la Friedrichshütte, près de Rotenbourg (Hesse électorale); par M. A. GENTH (*Communiqué par l'auteur*).

Le schiste cuivreux et le *todtliegende*, qui renferme la pyrite cui-

vreuse et le cuivre gris, sont les seuls minerais fondus à la Friedrichshütte.

On grille sur un bûcher de bois flotté cinq à six mille quintaux de ces minerais. Les schistes, qui contiennent des quantités notables de bitume, brûlent spontanément pendant six à dix semaines, puis ils sont fondus dans le haut fourneau. A la partie inférieure du haut fourneau se trouve un double récipient (*brillheerd*). Les produits de la première fusion s'écoulent par deux orifices qu'on laisse alternativement ouverts pendant douze heures. On obtient ainsi un produit ferrugineux (*eisensau*) qui se trouve à la partie inférieure du récipient, une matte (*rohstein*) et un laitier (*rohschlacke*). Outre ces produits ordinaires, on obtient encore, en moindre quantité, de la blende, de la galène, de l'acide arsénieux, du réalgar et du soufre, enfin un mélange de divers composés sous forme de dépôt, dans le conduit par lequel sont dégagés les gaz qui se développent pendant la combustion dans le haut fourneau.

Le minerai de cuivre est *bocardé*, mêlé avec du charbon, placé sur des fagots et allumé. Il est ainsi grillé jusqu'à neuf et dix fois, ce qui exige environ huit mois; le résidu du grillage, après addition de laitier (*rohschlacke*), est fondu dans un fourneau à manche, et converti en cuivre noir. Les produits de cette fusion sont du cuivre noir, une matte (*spurstein*) et une scorie (*schwarz kupferschlacke*). Après le quatrième ou cinquième grillage du minerai, on ajoute le *spurstein*, le cuivre noir est alors fondu avec du charbon dans le foyer d'affinage (*gaarheerde*) et converti en cuivre affiné (*gaarkupfer*); outre ce dernier produit, on obtient des crasses (*gaarkrätze*).

I. Produits obtenus par la fusion dans le haut fourneau.

1° *Rohschlacke* (laitier) provenant de la fusion du schiste cuivreux.

Amorphe; opaque; cassure conchoïde transparente sur les bords minces; éclat vitreux ou cireux; noir de poix; très-poreux; dureté = 6,0; densité = 2,834.

Au chalumeau ce laitier se fond facilement en un verre noir faiblement magnétique; avec le sel de phosphore et le borax on obtient les réactions du fer.

Composition en 100 parties :

		Oxygène.	
Silice	48,23	25,05	
Alumine	6,51	3,04	
Oxyde de cuivre	0,58	0,12	12,11
Oxyde de molybdène	traces.		
— de nickel			
— de cobalt			
Protoxyde de fer	14,13	3,14	
— de manganèse	0,65	0,15	
Chaux	23,06	6,55	
Magnésie	3,35	1,30	
Potasse	3,73	0,63	
Soude	0,88	0,22	
	101,12		

L'oxygène de l'alumine, des oxydes métalliques RO et de la silice se trouve dans le rapport de 3,04 : 12,11 : 25,05, soit 6 : 24 : 50, d'où la formule :

$$24(3RO + 2SiO^3) + 2(3Al^2O^3 + SiO^3).$$

2° *Rohschlacke* d'un rouge brun, se déposant quelquefois pendant la fusion du minerai brut, semblable au précédent; densité = 2,683. Il donne au chalumeau avec de la soude de légers flocons de cuivre métallique.

Composition en 100 parties :

		Oxygène.	
Silice	44,47	23,10	
Alumine	12,96	6,05	
Oxyde de cuivre	1,23	(1)	
Oxyde de molybdène	0,38	0,05	11,32
Protoxyde de fer	7,85	1,75	
— de manganèse	0,30	0,07	
Chaux	21,20	6,02	
Magnésie	7,00	2,71	
Potasse	2,90	0,49	
Soude	0,87	0,23	
	99,16		

(1) On n'a pas tenu compte de l'oxyde de cuivre.

L'oxygène de l'alumine, des oxydes métalliques RO, et de la silice se trouvant sensiblement dans le rapport 1 : 2 : 4, on obtient la formule :

$$2(3RO + SiO^3) + Al^2O^3 + 2SiO^3.$$

3° *Rohschlacke* très-vésiculaire, densité =2,731, composition en 100 parties :

		Oxygène.	
Silice	51,44	26,72	
Alumine	19,32	9,02	
Sulfure de cuivre	0,67		
— de molybdène (MoS^3)	0,20		
— de fer (FeS)	1,04		
Protoxyde de fer	5,88	1,31	7,58
— de manganèse	0,89	0,20	
Chaux	17,80	5,06	
Magnésie	1,40	0,54	
Potasse	1,78	0,30	
Soude	0,65	0,17	
	101,07		

L'oxygène de l'alumine, des oxydes métalliques RO, et de la silice étant à peu près dans le rapport de 12 : 10 : 35, on a pour formule :

$$10(3RO + 2SiO^3) + 3(4Al^2O^3 + 5SiO^3).$$

Schwielschlacke (laitier impur, mélange de diverses scories et de composés sulfurés) se présente sous forme de masse cristalline, d'un gris foncé, opaque; il est transparent en lamelles minces; très-faiblement magnétique; teinte blanchâtre; éclat vitreux et talqueux. Densité =2,725, composition en 100 parties :

Silice	48,4	49,8	52,3
Alumine	9,1	7,0	16,0
Oxyde de cuivre	0,0	0,3	0,5
Protoxyde de fer	12,3	3,8	10,5
— de manganèse	0,0	0,4	0,0
Chaux	22,3	22,1	18,5
Magnésie	0,0	9,3	0,9
Potasse	0,0	3,40	0,0
Soude	0,0	1,34	0,0

Schwiel (scorie impure qui se dépose pendant la fusion sur les bords du récipient). Dureté =6,0; densité =3,023.

Masse cristalline, grenue, opaque, à cassure conchoïde, se fondant très-difficilement au chalumeau en une boule noire.

Composition en 100 parties :

		Oxygène.	
Silice	45,41	23,59	
Alumine	18,11	8,46	
Oxyde de cuivre	0,30	0,06	10,40
— de molybdène	0,25	0,04	
Protoxyde de fer	6,31	1,40	
— de manganèse	0,84	0,19	
Chaux	18,49	5,25	
Magnésie	7,15	2,76	
Potasse	3,09	0,52	
Soude	0,70	0,18	
	100,65		

L'oxygène de l'alumine, des oxydes métalliques RO et de la silice se trouve sensiblement dans le rapport de 5:6:14, et on a pour formule :

$$6(3RO + 2SiO^3) + 5Al^2O^3 + 2SiO^3.$$

L'acide arsénieux, le soufre et le réalgar ne se rencontrent que très-rarement parmi les divers produits obtenus par la fusion.

La blende de zinc se dépose en masses cristallines sur les parois intérieures du haut fourneau. Densité = 3,784; dureté = 3,0; cassure lamellaire; opaque; éclat de diamant; gris noirâtre.

Analyse :

		Se combinent avec		pour former	
57,51	zinc	28,40	de soufre	85,91	sulfure de zinc.
0,55	manganèse	0,31	—	0,86	— de manganèse.
4,08	fer	2,34	—	6,42	— de fer.
1,06	cuivre	0,27	—	1,33	— de cuivre.
2,79	plomb	0,43	—	3,22	— de plomb.
0,15	molybdène	0,15	—	0,30	— de molybdène.
31,89	soufre	...	—	...	
1,46	chaux	...	—	...	
99,49		31,90		98,04	

La *galène* (bleyglanz) se trouve rarement; elle est d'ailleurs semblable à la galène naturelle.

Kupferstein (pierre de cuivre), lame supérieure. — Masse cristalline à cassure inégale; opaque; éclat métallique : une cassure récente présente, après quelques secondes, les couleurs de l'indigo et du cuivre rouge, teinte générale d'un gris foncé avec nuance rouge. L'aimant en sépare du sulfure de fer. Dureté = 3,75; densité = 5,223; renferme du cuivre métallique.

Au chalumeau il se dégage de l'acide sulfureux; fondu avec du borax, on obtient un verre vert avec la flamme d'oxydation, et un verre rouge avec la flamme de réduction. Avec la soude et le charbon, on sépare du cuivre et du fer.

Résultats de l'analyse :

42,95	cuivre.			pour former	
1,21	plomb prennent	0,19 de soufre		1,40	sulfure de plomb.
27,08	fer....	17,76	—	44,84	— de fer (Fe^7S^8).
0,57	nickel .	0,31	—	0,88	— de nickel.
Traces de cobalt.		18,26			
28,29	soufre.	Reste 10,03 de soufre			
0,61	chaux.	qui se combinent avec			
		39,54 de cuivre pour			
100,71		former		49,57	sulfure de cuivre.
		Reste.....		3,41	cuivre métallique.
				100,10	

Kupferstein du régule. — Comme le précédent; densité = 5,147.

Résultats de l'analyse :

				pour former	
0,09	argent.....			0,09	argent.
0,87	plomb prennent	0,13 de soufre		1,00	sulfure de plomb.
24,96	fer .... —	16,37	—	41,33	— de fer (Fe^7S^8).
1,14	nickel.. —	0,62	—	1,76	— de nickel.
2,33	manganèse.	1,35	—	3,68	— de mangan.
43,81	cuivre.	18,47			
1,33	chaux.	Reste 8,10 de soufre			
26,57	soufre.	qui se combinent avec			
		31,93 de cuivre pour			
101,10.		former.....		40,03	sulfure de cuivre.
		Reste.....		11,88	cuivre métallique.
				99,77	

Eisensau (produit ferrugineux du récipient). — Masse cristalline à grains fins, cassure inégale, friable, opaque; éclat métallique d'un gris d'acier. Dureté = 5,5 ; densité = 7,549.

Composition :

Fer	84,24
Manganèse	traces.
Cobalt	2,85
Nickel	traces
Cuivre	4,52
Alumine	traces.
Molybdène	6,98
Silicium	1,28
Soufre	0,31
Arsenic	traces.
Carbone	1,12
Plomb	0,04
	101,34

Eisensau (produit ferrugineux recueilli sur la pierre de sole du haut fourneau). — Masse cristalline à gros grains; cassure inégale; éclat métallique; d'un gris d'acier. Dureté = 5,5; densité = 7,466.

Dans les interstices on observe de petits octaèdres de fer métallique et quelques filaments déliés de cuivre métallique.

Résultats de l'analyse :

Fer	86,64
Cobalt	3,61
Nickel	traces.
Alumine	traces.
Cuivre	5,19
Silicium	2,98
Soufre	0,59
Carbone	0,73
Plomb	1,04
	100,78

Dépôt recueilli dans le tuyau de dégagement.

1° *Traitement aqueux.* — Bases : oxydes de cuivre, de fer, de zinc, de manganèse; chaux, magnésie, potasse et soude en combinaison avec le chlore et les acides silicique et arsénique.

2° *Traitement par l'acide hydrochlorique.* — Bases : oxydes d'antimoine, de cuivre, de plomb, de fer, de zinc, de nickel, de bismuth ; chaux, magnésie, potasse, soude en combinaison avec les acides arsénique, molybdique, silicique et ulmique.

3° *Traitement par l'acide hydrofluorique et le carbonate de soude.* — Bases : oxydes de bismuth, de cuivre, de plomb, de fer, de zinc, de manganèse, de nickel ; alumine, chaux, potasse, soude combinées avec l'acide silicique.

Par le grillage du schiste et la fusion, la plus grande partie du fer est entraînée dans les scories avec le zinc, l'antimoine, l'arsenic : une quantité considérable de soufre est brûlée pendant la combustion, afin d'enlever le reste, le *kupferstein* obtenu est grillé neuf à dix fois ; le fer se trouve en même temps oxydé par l'addition d'un fondant ; ce métal est ensuite séparé à l'état de silicate de protoxyde de fer ainsi que le démontreront les analyses des produits qui accompagnent la fusion du cuivre noir.

II. Produits de la fusion du cuivre noir.

Scorie de cuivre noir. — Masse cristalline ; lamellaire, à surface rugueuse ; texture grenue ; opaque ; éclat intermédiaire au verre et à l'éclat métallique ; d'un noir bleuâtre. Dureté 6,5 ; densité 3,512. Fortement magnétique.

Au chalumeau elle fond facilement en un verre noir et donne les réactions du cuivre et du fer.

Composition en 100 parties :

		Oxygène.	
Silice	31,72	16,48	
Alumine	2,83	1,30	
Cuivre	1,07	0,22	15,67
Oxyde de molybdène	0,23	0,05	
Oxyde de fer	47,80	10,63	
Oxyde de cobalt	0,25	0,05	
Oxyde de nickel / Oxyde de manganèse	traces.		
Magnésie	3,86	1,49	
Chaux	8,06	2,29	
Potasse	3,68	0,62	
Soude	1,26	0,32	
	100,76		

L'oxygène de l'alumine, des oxydes métalliques RO, et de la silice se trouve dans le rapport de 3 : 36 : 38. On a pour formule :

$$36\,(3RO,\ SiO^3) + 3Al^2O^3 + 2SiO^3.$$

Spurstein. — Masse cristalline, lamellaire, ressemble au *kupferstein.* Densité 5,004. Analyse :

Cuivre	61,26
Fer	13,70
Cobalt	4,11
Nickel } Manganèse }	traces.
Soufre	22,51
Chaux	traces.
	101,58

Ces nombres, divisés par les poids atomiques du soufre, du cuivre, du fer et du cobalt, donnent la formule :

$$\left.\begin{matrix}FeS\\CoS\end{matrix}\right\} + 3CuS.$$

Cuivre noir.

	I. Face supérieure.	II. Portion du régule.
Argent	0,06	0,10
Plomb	0,31	0,89
Fer	1,66	1,41
Nickel	3,28	4,15
Cobalt	traces.	traces.
Magnésie	0,01	traces.
Calcium	0,05	0,13
Potassium	0,03	0,10
Soufre	11,31	0,98
Alumine	traces.	traces.
Cuivre	83,29	92,24
	100,00	100,00

Dans les analyses du cuivre noir et du cuivre affiné, le cuivre a été dosé par soustraction.

III. Produits obtenus par la fusion de l'affinage.

Crasse d'affinage (gaarkrätze). — Masse cristalline; cassure inégale; opaque; noir de fer; magnétique. Dureté = 6,0; densité = 4,609. Il renferme beaucoup de cuivre métallique, insoluble dans l'acide chlorhydrique; fond au chalumeau avec le borax, et donne les réactions du fer, du cuivre et du nickel.

Résultats analytiques :

		Oxygène.	
Silice	7,88	4,09	
Alumine	0,81		
Oxyde de cuivre	1,26	0,25	20,25
— de molybdène	2,36	0,33	
— de fer	82,49	18,32	
— de nickel	3,59	0,76	
— de chaux	1,70	0,48	
— de potasse	0,31	0,05	
— de soude	0,25	0,06	
	100,65		

L'oxygène des oxydes métalliques RO et de la silice se trouve dans le rapport de 1 : 5.

D'où la formule :

$$15RO + SiO^3.$$

Scorie du gaarkupfer (cuivre affiné) reste en dissolvant le cuivre affiné dans l'acide nitrique. Petites scories vésiculaires ayant l'aspect des *lapilli* du Vésuve. Opaques; couleur d'un gris noir. Dureté 6,0; poids spécifique 4,133. Soluble dans l'acide chlorhydrique; fond difficilement au chalumeau; donne avec le borax les réactions du fer, du nickel et du cuivre.

Résultats de l'analyse :

		Oxygène.
Silice	32,23	16,75
Alumine	5,60	2,62

Oxyde de cuivre	4,79	0,97	13,28
— de molybdène	0,87	0,12	
— de fer	20,72	4,60	
— de nickel	34,16	7,27	
— de cobalt	traces.		
Chaux			
Manganèse			
Potasse	1,23	0,21	
Soude	0,43	0,11	
	100,03		

L'oxygène de l'alumine, des oxydes métalliques RO et de la silice se trouve dans le rapport 1 : 5 : 6.

D'où la formule :

$$5(3RO,SiO^3) + Al^2O^3,SiO^3.$$

Cuivre affiné (gaarkupfer).

	A Lame supérieure.	B Cuivre laminé.	C Rég. de cuiv. affiné.
Argent	traces	0,10	0,13
Plomb	0,60	0,21	0,07
Nickel cristallisé, insoluble.	13,86	traces	0,23
Nickel	1,10	0,28	0,27
Calcium	0,10	0,03	0,04
Manganèse	0,12	0,01	traces.
Potassium	0,32	0,04	0,07
Soufre	traces	traces	traces.
Fer	...	0,02	0,22
Cuivre	83,80	99,31	98,97
	100,00	100,00	100,00

Il n'était pas impossible que la quantité d'argent allât en diminuant d'une manière constante dans les différentes couches ; cette supposition n'a pas été confirmée. Voici les résultats :

Couche supérieure de cuivre noir, contient.. 0,059 p. 0/0 argent.
Couche moyenne..... 0,049

Régule de cuivre noir	0,104
Couche supérieure de cuivre affiné	traces.
Seconde couche	0,058
Cuivre laminé	0,101
Première couche mince	0,059
Deuxième couche mince	0,066
Troisième couche mince	0,105
Quatrième couche mince	0,067
Cinquième couche mince	0,066
Régule de cuivre affiné	0,132.

Tels sont les produits qu'on trouve à la Friedrichshütte. L'opération offre plusieurs circonstances intéressantes. Par la fusion du cuivre noir on enlève le reste du soufre, et tout le cobalt passe dans la matte (*spurstein*) et la scorie, de même qu'une grande partie du fer. Ce fer, qui reste dans le cuivre noir, passe enfin, par la fusion d'affinage, dans les crasses d'affinage (*gaarkrätze*), de même aussi qu'une partie du nickel. La plus grande partie se sépare cependant à l'état de protoxyde, sous forme de petits octaèdres très-réguliers, dans la couche supérieure du cuivre affiné; cette couche contient 20 pour 100 de ces cristaux et constitue un produit utilisé avec avantage par les fabricants d'Argentan.

Il serait intéressant de s'assurer si ce protoxyde de nickel cristallisé se trouve aussi dans d'autres forges de cuivre. Il est très-probable que le protoxyde de cobalt se sépare d'une façon analogue quand il se rencontre en grande quantité avec le cuivre.

IV. Analyses d'autres cuivres affinés.

Pour comparer d'autres cuivres avec celui de Riechelsdorf, M. Genth a fait les analyses suivantes :

Cuivre du Japon.

Argent	0,06
Plomb	0,74
Arsenic	traces.
Fer	0,07
Cobalt	0,14

Nickel	traces.
Calcium	0,09
Potassium	0,17
Cuivre	98,73
	100,00

Il paraît que le cuivre du Japon, qu'on a tant vanté pour sa pureté, n'a jamais été analysé; car, de tous les cuivres (à l'exception de la couche la plus supérieure du cuivre de Riechelsdorf), c'est le cuivre le plus impur.

D'après une communication de M. Wrightson, de Londres, un morceau d'un canon des Indes, qu'il avait analysé, contenait également des traces notables de cobalt.

Dans les analyses qui suivent, on n'a pas tenu compte des alcalis.

Cuivre affiné de Gustawsberg et de Carlsberg.

Soufre	0,11
Plomb	0,19
Fer	0,15
Cuivre	99,55
	100,00

Cuivre affiné d'Avista.

Résidu	0,03
Argent	0,23
Plomb	0,48
Fer	0,05
Magnésie	0,05
Cuivre	99,16
	100,00

Cuivre de Norwége.

Argent	traces.
Plomb	traces.
Étain	0,27

Fer	0,02
Magnésie	traces.
Aluminium	0,09
Cuivre	99,62
	100,00

Les espèces de cuivre le plus pur sont : le cuivre affiné de Dissenbourg, de Nassau.

Résultats de l'analyse :

	A Couche supérieure.	B Couche moyenne.	C Régule.
Argent	0,056	0,056	traces.
Plomb	0,000	0,038	0,069
Fer	traces	0,107	0,015
Résidu	0,000	0,000	traces.
Cuivre	99,944	99,799	99,916
	100,000	100,000	100,000

143. — Note sur quelques résultats de l'emploi des gaz des hauts fourneaux aux forges de Berg, duché de Luxembourg et de Sclessin, près Liége; par M. Barruel (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 888).

Forges de Berg.

Les gaz sont employés au puddlage de la fonte sans finerie préalable.

Il se forme très-vite, autour de la prise de gaz au gueulard, un dépôt très-solide assez dur, gris jaunâtre un peu rubané, contenant :

Oxyde de zinc	91,85
Peroxyde de fer	2,64
Oxyde de plomb	6,11

Dans toutes les parties des conduits qui amènent le gaz, il se dépose des cadmies très-ténues, légères, qui ont une composition semblable.

Depuis l'emploi de ces gaz au puddlage, il se présente dans cette usine, pendant le cinglage de la loupe, un accident qui n'avait jamais été aperçu quand on puddlait au moyen d'un foyer alimenté par la houille, bien qu'on employât dans le haut fourneau les mêmes minerais et le même combustible.

Souvent, pendant cette opération, la loupe montre des soufflures, puis le coup de martinet en fait jaillir des noyaux ayant quelquefois la grosseur d'un biscaïen ; ils sont durs, à cassure lamellaire, cristalline, éclatante ; ils sont composés de :

Fer	95,00
Zinc	3,65
Silicium et carbone	1,35
	100,00

Forges de Sclessin.

Les gaz des hauts fourneaux y sont employés à chauffer les chaudières des machines soufflantes ; ils laissent déposer à la prise de gaz, dans toute la longueur des conduits, et jusque sur les parois des chaudières, des cadmies de composition différente. Celles qui avoisinent la prise de gaz avaient été exposées à l'humidité, qu'elles avaient absorbée en assez grande quantité ; elles dégageaient une forte odeur ammoniacale. Par l'analyse elles ont donné :

Matières solubles	43,68
Matières insolubles	56,32

Les matières solubles avaient été probablement, soit un mélange de cyanure de potassium et de potasse carbonatée, soit même seulement du cyanure de potassium ; mais par suite de l'altération due à l'eau absorbée, elles contenaient :

Cyanure de potassium	69
Carbonate de potasse	27
Carbonate d'ammoniaque	4

Les matières insolubles, comme les cadmies déposées ailleurs qu'à la prise de gaz, contenaient en moyenne :

Oxyde de zinc	79
Peroxyde de fer	7
Oxyde de plomb	14

La quantité de cadmies entraînées, en outre, dans l'atmosphère, est si considérable que les habitants du voisinage en sont incommodés.

144. — Liquides et cristaux contenus dans les cavités de la topaze ; par M. David Brewster (*Institut*, n° 592, p. 163).

M. D. Brewster appelle de nouveau l'attention sur l'existence de liquides particuliers renfermés dans les cavités cristallines des topazes. L'un de ces liquides est très-volatil et si expansible, qu'il se dilate vingt fois plus que l'eau pour un même accroissement de température. Lorsque les vides qu'il occupe dans les cavités sont considérables, il se réduit en vapeur, et, sous ces différents états, M. Brewster a réussi à déterminer son pouvoir réfringent.

Les cristaux qui occupent l'intérieur des cavités peuvent être dissous en partie lorsqu'on élève la température : leurs angles s'arrondissent alors et s'effacent ; mais dès que la topaze est refroidie, les cristaux reparaissent en changeant quelquefois de place.

Les dimensions minimes des cavités qui renferment ces liquides, et l'extrême volatilité de ces derniers, sont des obstacles très-difficiles à surmonter dans leur étude ; on en ignore pour le moment la nature chimique.

145. — Sur quelques dépôts formés par les sources volcaniques de la Nouvelle-Zélande (*Institut*, n° 292, p. 164).

MM. Dieffenbach et Hooker ont trouvé dans l'intérieur de la Nouvelle-Zélande une multitude de sources volcaniques d'une température élevée, qui déposent une grande quantité de matières pierreuses ressemblant à la calcédoine.

Un de ces dépôts, analysé par M. Thomson, a donné :

Silice	77,35
Alumine	9,70
Peroxyde de fer	3,72
Chaux	1,54
Eau	7,66
	99,97

Cette composition se rapproche de celle des dépôts analogues formés en Islande.

146. — Composition chimique de la pouzzolane et des bombes volcaniques (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 438).

Pouzzolane du Vésuve, analysée par M. Stengel.

100 parties de cette pouzzolane contiennent :

Matières solubles dans l'eau.....	2,560..	Chlorure de sodium.	
Résidu traité par le carbonate de soude, et soluble dans l'acide hydrochlorique.....	27,416	10,248	silice.
		4,760	oxyde de fer.
		9,008	alumine.
		1,900	chaux.
		1,500	potasse.
Résidu insoluble dans l'acide hydrochlorique.....	70,372	48,996	silice.
		12,272	alumine.
		2,872	potasse.
		6,232	soude.

Le résidu, insoluble dans l'acide hydrochlorique, présente une composition analogue à celle de *l'albite*.

Les éléments de la pouzzolane sont donc :

Silice	59,144
Alumine	21,280
Oxyde de fer.....	4,760
Chaux.....	1,900
Potasse	4,372
Soude.....	6,232
Chlorure de sodium.	2,560
	100,248

La pouzzolane du Vésuve, analysée par M. Reinhardt, contient pour 100 parties :

Matières solubles dans l'eau.....	3,250..	Chlorure de sodium.	
Résidu soluble dans l'acide hydrochlorique.....	20,465	10,250	silice.
		2,565	alumine.
		4,565	oxyde de fer.
		1,585	chaux.
		1,500	potasse.

Résidu insoluble dans l'acide hydrochlorique.....	76,012	49,564 silice. 13,790 alumine. 12,658 potasse.

Le résidu, insoluble dans l'acide hydrochlorique, présente la composition du feldspath. La pouzzolane se distingue du trass en ce qu'elle contient plus de matières insolubles dans l'acide hydrochlorique que ce dernier.

La roche appelée *bombe volcanique*, a la forme d'un melon, sa dureté et sa couleur sont celles du basalte; elle est incrustée de parcelles de mica noir, et son poids s'élève à plusieurs livres.

100 parties de cette roche sont formées de :

0,3125 eau.		
1,6025 chlorure de sodium.		
42, 750 silice.....	90,718	Parties solubles dans l'acide hydrochlorique.
11, 000 alumine.....		
19, 500 protoxyde de fer....		
7, 951 chaux		
4, 650 potasse.....		
4, 867 soude.....		
6, 375		Parties insolubles dans l'acide hydrochlorique, tablettes microscopiques, d'un vert foncé, mica vert.

La présence du chlorure de sodium dans ces produits volcaniques, offre de l'intérêt. M. Elsner paraît disposé à admettre que l'eau de la mer s'infiltrant à travers des fentes, arrive au fond du cratère, et détermine les irruptions volcaniques.

147. — Analyse de minéraux russes; par M. R. A. Hermann (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIII, p. 282).

Phosphates d'alumine naturels.

Turquoise orientale. — Elle se rencontre près de Mesched, entre Téhéran et Hérat, en Perse : elle est naturellement enchâssée dans une pâte siliceuse et grenue. Sa couleur varie et présente diverses nuances de bleu et de vert.

	Analyse d'une turquoise bleue.	Analyse d'une turquoise verte.
Alumine	47,45	50,755
Acide phosphorique	27,34	5,640
Eau	18,18	18,125
Oxyde de cuivre	2,02	1,420
Oxyde de fer	1,10	1,100
Oxyde de manganèse	0,50	0,600
Silice	...	4,260
Phosphate de chaux $3CaO, PhO^5$	3,41	18,100
	100,00	100,000

On peut déduire la formule :

$$6Al^2O^3, 3PhO^5 + 15HO.$$

Fischerite. — Ce minéral, désigné par quelques minéralogistes sous le nom de *gibbsite* ou d'*hydrargillite*, se trouve à Nischnei-Tagilsk, dans des roches de grès et d'argile; on le rencontre cristallisé sous forme de petits prismes à six pans. Il est vert. Sa densité est 2,46.

Composition :

Alumine	38,47
Acide phosphorique	29,03
Eau	27,50
Oxyde de fer / Oxyde de manganèse	1,20
Oxyde de cuivre	0,80
Phosphate de chaux / Gangues	3,00
	100,00

D'où la formule :

$$6Al^2O^3, 3PhO^5 + 24HO.$$

Péganite. — Ce minéral, découvert et décrit par M. Breithaupt, ressemble beaucoup à la *Fischerite.*

Composition :

Alumine	44,49
Acide phosphorique	30,49
Eau	22,82
Gangue, Oxyde de cuivre, Oxyde de fer	2,20
	100,00

D'où la formule :

$$6Al^2O^3, 3PhO^5 + 18HO.$$

Wawellite. — Ce minéral, déjà connu, provient de Zbirow, en Bohême. Il a pour composition :

Alumine	36,39
Acide phosphorique	34,29
Acide fluorhydrique	1,78
Eau	26,34
Oxyde de fer	1,20
	100,00

L'auteur adopte la formule $3Al^2O^3, 3FH + 6 (4Al^2O^3, 3PhO^5, + 18HO)$, qui s'éloigne un peu de celle établie déjà par M. Berzelius pour *la Wawellite de Barnstappel.*

Arséniates de cuivre naturels.

Olivenite. — MM. Kobell et Richardson avaient déjà décrit et analysé ce minéral, qui, suivant M. Hermann, est composé de :

Oxyde de cuivre	56,38
Acide arsénique	33,50
Acide phosphorique	5,96
Eau	4,16
Oxyde de fer	traces.
	100,00

Cette analyse et celles antérieures de MM. Kobell et Richardson, conduisent l'auteur aux deux formules :

$$4CuO, PhO^5, 2HO + 6(4CuO, AsO^5, HO).$$
$$3CuO, PhO^5, 2HO + 3(4CuO, AsO^5, HO).$$

Le wood-copper décrit et analysé déjà par Klaproth et Chenevix, est d'un éclat soyeux, d'un vert brunâtre et d'une densité de 3,913.

M. Hermann lui trouve la composition suivante :

Oxyde de cuivre.....	51,03
Acide arsénique.....	40,50
Acide phosphorique....	1,00
Protoxyde de fer.....	3,64
Eau.....	3,83
	100,00

D'où il déduit la formule :

$$3CuO, AsO^5, 2HO + 3(4CuO, AsO^5, HO).$$

On voit que le *wood-copper* serait de l'*olivenite* dans lequel l'acide arsénique remplacerait l'acide phosphorique.

Glimmer cuivrique de Cornouailles. — Ce minéral, composé de tablettes hexagonales, est d'un vert émeraude, et possède un aspect mamelonné. Sa densité est 2,435.

Composition :

Oxyde de cuivre.....	44,45
Protoxyde de fer.....	2,92
Acide arsénique.....	17,51
Phosphate d'alumine...	3,93
Eau.....	31,19
	100,00

D'où la formule :

$$8CuO, AsO^5 + 24HO.$$

Le minéral lenticulaire de Cornouailles, analysé par M. Hermann, était formé d'octaèdres de la grosseur d'une lentille, transparents et d'un bleu de ciel.

Sa composition se représente par :

Oxyde de cuivre.....	36,38
Alumine.....	10,85
Oxyde de fer.....	0,98
Acide arsénique.....	23,05
Acide phosphorique....	3,73
Eau.....	25,01
	100,00

D'où la formule :

$$3(8CuO, AsO^5, 24HO) + \left.\begin{matrix}6Al^2O^3\\6Fe^2O^3\end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix}3AsO^5\\3PhO^5.\end{matrix}\right.$$

Écume de cuivre (Kupferschaum). — Ce minéral paraît être un conglomérat de plusieurs minéraux. Il présente des faisceaux composés de lamelles nacrées, verdâtres, molles, d'une densité de 3,01.

L'aurichalcite décrit par M. Bottiger paraît être un *kupferschaum.* Il est composé de :

Oxyde de zinc.....	45,63
Oxyde de cuivre.....	28,35
Acide carbonique.....	16,07
Eau	9,95
	100,00

D'où la formule :

$$3ZnO, CO^2, 2HO + 2CuO, CO^2, HO.$$

Le kupferschaum de Campiglia, près de Piombino, analysé par M. Döbereiner, se composait d'acide carbonique, d'oxyde de cuivre, de chaux et d'eau. On voit que dans ce minerai l'oxyde de zinc était remplacé par la chaux.

Le kupferschaum du Tyrol a, selon M. Kobell, une composition également différente.

Il serait donc à désirer, comme le remarque M. Hermann, que l'on soumît le *kupferschaum* de diverses localités à un nouvel examen.

Voici le tableau des arséniates naturels connus et analysés :

Wood-Copper.....		$3(4CuO, AsO^5, HO) + 3CuO, AsO^5 + 2HO.$
Olivenite.....	1°	$3(4CuO, AsO^5, HO) + 3CuO, PhO^5 + 2HO.$
—	2°	$6(4CuO, AsO^5, HO) + 4CuO, PhO^5 + 2HO.$
Évenite		$4CuO, AsO^5, HO + CuO, HO.$
Euchroïte		$4CuO, AsO^5, HO + 6HO.$
Glimmer cuivrique.		$8CuO, AsO^5, + 24HO.$
Minéral lenticulaire.		$3(8CuO, AsO^5, 24HO) + \left.\begin{matrix}6Al^2O^2\\6Fe^2O^3\end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix}3AsO^5\\3PhO^5.\end{matrix}\right.$

148. — Analyse de minéraux russes ; par M. R. Hermann (*Journal für prak. Chemie,* t. XXXIV, p. 177).

M. Hermann décrit et analyse trois nouveaux minéraux.

Le stroganowite se rencontre en masses cristallines dans le Slu-

danka, fleuve de la Daurie. Il est d'un vert clair, sa cassure est feuilletée. Densité : 2,79.

Son analyse conduit a la formule :

$$2CaO, SiO^3 + 2(Al^2O^3, SiO^3 + CaO, CO^2).$$

Acide silicique	40,58
Alumine	28,57
Chaux	20,20
Soude	3,50
Acide carbonique	6,40
Protoxyde de fer / Protoxyde de manganèse	0,89
	100,14

Antimoniate de plomb du district de Nertschinsk.

Ce minéral se trouve en masses amorphes à cassure plate, et d'un jaune de soufre. Sa densité varie de 4,60 à 4,76.

Il est composé de :

$3PbO$	= 61,83
SbO^5	= 31,71
$4HO$	= 06,46
	100,00

Ces nombres correspondent à la formule :

$$3PbO, SbO^5 + 4HO.$$

Le xilite présente une structure ligneuse et ressemble au lignite. Il est d'un brun noisette. Sa dureté est celle du spath calcaire : sa densité 2,935, et sa composition :

Acide silicique	44,06
Oxyde de fer	37,84
Chaux	6,58
Magnésie	5,42
Oxyde de cuivre	1,36
Eau	4,70
	99,96

On peut déduire la formule :

$$\left.\begin{matrix}CaO\\MgO\end{matrix}\right\} SiO^3 + Fe^2O^3, SiO^3, HO.$$

149. — Analyse de minéraux russes; par M. R. Hermann (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 232).

Avant d'entrer dans les détails analytiques qu'il a consignés sur différents minéraux, M. Hermann se livre à une discussion théorique assez étendue. Il est persuadé que, dans certains minéraux, les acides borique, silicique et carbonique peuvent se substituer l'un à l'autre.

Cette disposition symétrique échappe si l'on exprime l'acide silicique par SiO^3, mais si l'on admet qu'il doit se représenter par SiO^2, et l'acide borique par BoO^2, et que les trois acides par conséquent renferment la même proportion d'oxygène, les relations que M. Hermann veut établir se mettent aussitôt en évidence.

L'auteur a fait l'application de son système de notation aux tourmalines, qu'il divise en trois espèces, A *le schoerl*, B *l'achroïte*, C *la rubellite*.

Le schoerl aurait pour formule générale

$$\left.\begin{matrix}BoO^2\\CO^2\end{matrix}\right\} RO + 2SiO^2, Al^2O^3.$$

L'achroïte

$$\left.\begin{matrix}BoO^2\\CO^2\end{matrix}\right\} 2RO + 3(3SiO^2 + 2Al^2O^3).$$

La rubellite

$$\left.\begin{matrix}BoO^2\\CO^2\end{matrix}\right\} 2R^2O + 3(3SiO^2 + 2Al^2O^3).$$

M. Hermann donne ensuite les résultats analytiques des substances suivantes :

A. — 1. *Schoerl noir de Gornoschit, près de Catherinbourg.*

Composition :

		Oxygène.		Equivalents.
Acide silicique...	39,00	20,24	= 20,24	4
Acide borique...	10,73	7,35	= 8,93	2
Acide carbonique.	2,50	1,58		

Alumine.....	30,65	14,29	= 14,76	3
Peroxyde de fer..	1,58	0,47		
Protoxyde de fer.	6,10	1,35	= 5,00	1
Magnésie.....	9,44	3,65		
	100,00			

d'où la formule :

$$\left.\begin{matrix}BoO^2\\CO^2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}MgO\\FeO\end{matrix}\right. + 2SiO^2\left\{\begin{matrix}Al^2O^3\\Fe^2O^3\end{matrix}\right.$$

2. *Schoerl brun de Mursinsk.*

Composition :

		Oxygène.		Équiv.
Acide silicique	37,800 ...	19,64	= 19,64 ...	4
Acide borique.....	9,890 ...	6,80	= 8,00 ...	2
Acide carbonique.....	1,662 ...	1,20		
Alumine	30,563 ...	14,27	= 14,42 ...	3
Peroxyde de fer	0,500 ...	0,15		
Protoxyde de fer.....	12,069 ...	2,66	= 4,83 ...	1
Protoxyde de manganèse.	2,500 ...	0,56		
Magnésie.....	1,420 ...	0,55		
Soude	3,090 ...	0,79		
Chaux	traces. ...	0,00		
Lithine	0,504 ...	0,27		

Formule :

$$\left.\begin{matrix}BoO^2\\CO^2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}FeO\\NaO\\MnO\\MgO\\LiO\end{matrix}\right\} + 2SiO^2\left\{\begin{matrix}Al^2O^3\\Fe^2O^3.\end{matrix}\right.$$

3. *Schoerl vert de Totschilnaia Gora.*

Composition :

		Oxygène.		Équiv.
Acide silicique	40,535 ...	21,03	= 21,03 ...	4
Acide borique.....	11,785 ...	8,10	= 9,30 ...	2
Acide carbonique.....	1,660 ...	1,20		
Alumine	31,774 ...	14,80	= 15,14 ...	3
Oxyde de chrome.....	1,166 ...	0,34		

Protoxyde de fer.....	3,654 ...	0,81	=	4,65 ...	1
Protoxyde de manganèse.	0,900 ...	0,20			
Magnésie.....	6,435 ...	2,48			
Lithine.....	2,091 ...	1,16			
Potasse.....	traces. ...	0,00			

Formule :

$$\begin{matrix} BoO^2 \\ CO^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} MgO \\ LiO \\ FeO \\ MnO \end{matrix} \right. + 2SiO^2 \left\{ \begin{matrix} Al^2O^3 \\ Cr^2O^3. \end{matrix} \right.$$

B. *Achroïte de San-Pietro in Campo, dans l'île d'Elbe.*

Composition :

		Oxygène.		Équiv.
Acide silicique	42,885 ...	22,28	= 22,28 ...	18
Acide borique.....	5,340 ...	3,67	= 4,87 ...	4
Acide carbonique.....	1,660 ...	1,20		
Alumine.....	44,088 ...	20,59	= 20,59 ...	18
Magnésie.....	0,450 ...	0,17	= 2,23 ...	2
Protoxyde de manganèse.	0,267 ...	0,05		
Soude.....	3,120 ...	0,80		
Lithine.....	2,190 ...	1,21		
Potasse.....	traces. ...	0,00		

Formule :

$$\begin{matrix} BoO^2 \\ CO^2 \end{matrix} \quad 2\left\{ \begin{matrix} LiO \\ NaO \\ MgO \\ MnO \end{matrix} \right. + 3(3SiO^2, 2Al^2O^3).$$

C. *Rubellite de Sarapulsk, près de Mursinsk.*

Composition :

		Oxygène.		Équiv.
Acide silicique.....	39,70 ...	20,60	= 20,60 ...	18
Acide borique.....	6,65 ...	4,57	= 4,57 ...	4
Acide carbonique	0,00 ...	0,00		
Alumine	40,29 ...	18,82	= 18,82 ...	18

Protoxyde de manganèse..	2,30 ...	0,51			
Magnésie.....	0,16 ...	0,06			
Soude.....	7,88 ...	1,99	=	4,23 ...	4
Lithine.....	3,02 ...	1,67			
Potasse.....	traces. ...	0,00			

Formule :

$$BoO^2\ 2\left\{\begin{matrix} NaO \\ LiO \\ MnO \\ MgO \end{matrix}\right. + 3(2Al^2O^3, 3SiO^2).$$

M. Hermann pense qu'il a trouvé un argument à l'appui de sa notation dans l'analyse des composés qui prennent naissance lorsqu'on fond du carbonate de soude, soit avec l'acide borique, soit avec l'acide silicique. Il a obtenu ainsi de part et d'autre un sel neutre cristallisé, qui, en adoptant SiO^3 et BoO^3, se représente par :

$$2BoO^3,\ 3NaO,$$
$$2SiO^3,\ 3NaO,$$

tandis que les mêmes composés s'expriment beaucoup plus simplement par

$$BoO^2,\ NaO,$$
$$SiO^2,\ NaO,$$

disposition dans laquelle, on le voit, les acides borique et silicique sont supposés contenir 2 équivalents d'oxygène comme l'acide carbonique.

150. — Notice pour servir à la connaissance des minéraux de la Norwége; par M. Scheerer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXV, p. 276).

Le travail étendu de M. Scheerer comprend de nombreuses indications sur plusieurs minéraux de la Norwége; nous nous sommes bornés à extraire les résultats analytiques.

Bergmannite. — Ce minerai est tantôt d'un rouge de chair, tantôt blanc; il a pour composition :

	Variété rouge.	Variété blanche.
Silice.....	47,97	48,12
Alumine	26,66	26,96

Oxyde ferrique..	0,73	0,22
Chaux.....	0,68	0,69
Soude.....	14,07	14,23
Potasse.....	traces.	traces.
Eau.....	9,77	10,48
	99,88	100,70

D'après ces résultats, *la bergmannite* est un *mesotype* sodique normal.

Radiolithe. — Ce minerai avait déjà été analysé par Hünefeldt, qui y avait trouvé :

Silice.....	41,88
Alumine.....	23,79
Soude.....	14,07
Potasse.....	1,01
Eau.....	10,00
Oxyde ferrique....	0,91
Carbonate calcique.	2,50
Gangue.....	5,50
	99,66

Cette analyse diffère de celle de M. Scheerer qui a trouvé :

Silice.....	48,38
Alumine.....	26,42
Oxyde ferrique....	0,24
Soude.....	13,87
Potasse.....	1,54
Chaux.....	0,44
Eau.....	9,42
	100,31

Le radiolithe appartient donc aussi au *mesotype* sodique.

Braunite. — Ce minerai, qui se rencontre dans une vallée de l'OEvre-Tellemarken (Norwége), a été analysé par Tronsager :

Oxyde manganique.	86,40
Oxyde ferrique....	1,57

Silice	6,22
Eau	1,98
Gangue	3,62
	99,79

Dolomite. — Ce minéral se rencontre dans le diocèse de Vaage, dans le Guldbrandsdalen (Norwége) ; il est composé de :

Carbonate de chaux	55,88
Carbonate de magnésie	40,47
Carbonate ferreux	2,81
	99,16

Malachite siliceuse. — Se rencontre dans les mines d'Arendal (Norwége).

Silice	35,14
Oxyde cuivrique	43,07
Eau	20,36
Oxyde de fer, alumine, potasse, chaux	1,09
	99,66

Kupferglas. — De Stroemsheien et Bygland (Norwége). Densité, 5, 521.

Cuivre	79,12	77,76
Fer	0,28	0,91
Soufre	20,36	20,43
	99,76	99,10

Kupfernickel. — Le Kupfernickel d'Ostre-Langoe possède une densité de 7, 663.

Arsenic	54,35
Nickel	44,98
Fer	0,21
Cuivre	0,11
Soufre	0,14
	99,79

Magnésite. — Elle se rencontre dans les cristaux de serpentine d'Arendal. Densité, 3, 065.

Acide carbonique..	52,57
Magnésie.....	46,43
Oxyde ferreux	0,87
	99,87

Pléonaste. — Minerai trouvé près d'Arendal.

Alumine.....	55,17
Silice	5,09
Oxyde ferreux	18,33
Magnésie.....	17,65
Oxyde manganeux..	2,71
	98,95

Stilbite. — Trouvée par M. Munster dans le voisinage de Christiania. Densité, 2, 203.

Silice	58,53
Alumine.....	15,73
Oxyde ferrique....	0,50
Chaux.....	7,02
Potasse..... } Magnésie ..... }	3,07
Eau	17,05
	101,90

Tennantite. — Minerai d'une densité de 4, 530, trouvé dans les mines de cobalt, de Modum.

Cuivre.....	42,60
Fer.....	9,21
Soufre.....	29,18
Arsenic.....	19,01
	100,00

Wismuthglant. — Minerai accompagné de grenat allochroïzique, se trouve près de Gjellebak (Norwége). Densité, 6, 403.

Soufre	19,12
Bismuth	79,77
Cuivre	0,14
Fer	0,15
	99,18

Blende de zinc. — Minerai trouvé aux environs de Christiania.

Soufre	33,73
Zinc	53,17
Fer	11,79
Manganèse	0,74
Cuivre	traces.
	99,43

151. — Notices oryctologiques sur l'île de Syra; par M. HAUSMANN (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 238).

Parmi les richesses minéralogiques de cette île des Cyclades, on remarque *le glaukophane*, minéral analogue à *l'indicolithe*. Il a une structure feuilletée prismatique ; il est d'une couleur d'un bleu clair, vu par réfraction. Sa densité varie de 3,103 à 3,113. Sa poudre est faiblement attirée par l'aimant.

Composition (moyenne de deux analyses) :

Silice	56,49
Alumine	12,23
Protoxyde de fer	10,91
Protoxyde de manganèse	0,50
Magnésie	7,97
Chaux	2,25
Soude Traces de potasse	9,28
	99,63

Ces nombres s'accordent avec la formule :

$$3\left\{\begin{matrix}3FeO\\3NaO\\3MgO\\3CaO\\3MnO\end{matrix}\right\}2SiO^3 + 2(Al^2O^3,\ 2SiO^3).$$

Le glaukophane ressemble à *la wichtyn* de Finlande, analysée par M. Laurent, qui lui a donné pour formule :

$$\left.\begin{array}{l}3FeO\\3CaO\\3MgO\\3NaO\end{array}\right\} 2Si + \left.\begin{array}{l}Al^2O^3\\Fe^2O^3\end{array}\right\} 2SiO^3.$$

152. — Sur quelques nouveaux minéraux de la Nouvelle-Zélande et des régions antarctiques (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXV, p. 495).

1° *Phosphate de fer, ou bleu de Prusse natif.* — Ce phosphate se rencontre en petites boules. Les naturels l'appellent *puke poto.* Il est fort estimé comme couleur, après avoir été lavé. M. R. Pattison a trouvé pour sa composition :

Eau	28,40
Matière organique	2,80
Silice	5,20
Phosphate de fer	62,80
	99,20

2° *Incrustation siliceuse de la Nouvelle-Zélande.* — L'intérieur de cette île est rempli de sources d'eaux chaudes d'origine volcanique, qui déposent en abondance une matière siliceuse. Un échantillon de ce genre ayant quelque affinité avec la calcédoine a, suivant M. Pattison, une densité de 1,968, et consiste en :

Silice	77,35
Alumine	9,70
Peroxyde de fer	3,72
Chaux	1,54
Eau	7,66
	99,97

3° *Ocre de la Nouvelle-Zélande.* — Cette ocre vaseuse a été extraite des marais formés par le Waiwa-Kaio ; on la sèche lentement au feu, et, en la calcinant et la préparant ensuite, on en ob-

tient une belle ocre vermillon qui, mélangée à l'huile de requin, forme une peinture durable :

	I.	II.
Peroxyde de fer....	59,56	64,36
Silice.....	14,56	13,92
Eau.....	20,20	
Matière végétale ...	4,72	
Alumine	traces.	
Chaux	traces.	
	99,04	

Quand on la fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique, cette ocre se réduit en une matière gélatineuse. C'est un minerai de fer riche puisqu'il renferme plus de 40 pour 100 de fer métallique. Poids spécifique, 2,24.

4° *Obsidienne de la Nouvelle-Zélande et de l'Ascension.* — Ces échantillons ont été analysés par M. Murdoch.

	Nouvelle-Zélande. I.	Nouvelle-Zélande. II.	Ascension.
Silice.....	75,20	...	70,97
Alumine.....	6,86	6,29	6,77
Peroxyde de fer..	6,54	8,06	6,24
Chaux.....	3,83	...	2,84
Magnésie.....			1,77
Soude et potasse..	7,57	...	11,41
	100,00		100,00

L'échantillon de la Nouvelle-Zélande provenait de la baie des Iles; son poids spécifique était 2, 386. Ces analyses se rapprochent beaucoup des résultats obtenus par M. Berthier dans son examen de l'obsidienne de Pasco, en Colombie.

5° M. Murdoch a analysé une zéolithe de la terre de Kerguelen qui s'est trouvée être une stilbite blanche.

153. — Notices minéralogiques; par M. Marignac (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 41).

Les minéraux du Vésuve, connus sous le nom de *gismondine*, de *phillipsite*, de *zéagonite* et d'*abrazite*, sont classés à côté de l'har-

motome en raison de leurs caractères extérieurs. M. Marignac les a soumis à l'analyse chimique. Il les distingue d'abord en deux espèces : la première espèce, qu'il nomme *gismondine*, comprend les minéraux de forme octaédrique qui n'affectent pas ordinairement une structure mamelonnée. La seconde espèce est composée de minéraux qui se présentent le plus souvent en mamelons hérissés de pointements à quatre faces ; c'est la *phillipsite*. M. Marignac comprend aussi sous cette dernière dénomination des échantillons qui ne sont pas mamelonnés, mais qui se composent de prismes carrés, transparents, terminés par quatre faces placées sur les angles de la base. Cette terminaison est aussi celle des pointements qui constituent les mamelons.

Phillipsite. — Les cristaux de cette substance sont des prismes rectangulaires, terminés par un pointement à quatre faces, placés sur les angles de la base. Les faces du pointement examinées à la loupe offrent toujours deux systèmes de stries dirigés obliquement l'un sur l'autre. La densité est de 2, 21 3.

La phillipsite se dissout à froid dans l'acide hydrochlorique, même affaibli. La liqueur se prend par l'évaporation en une gelée incolore et transparente.

L'analyse conduit à la représenter par :

$$KO, SiO^3 + CaO, SiO^3 + 2(Al^2O^3, SiO^3) + 7HO.$$

L'eau s'enlève complétement par la calcination.

Gismondine. — Les cristaux de ce minéral paraissent être des octaèdres à base carrée, toujours exempts des stries qui se remarquent sur les faces de la phillipsite.

Cette substance a pour densité 2,265 ; elle se comporte avec les acides de la même manière que la phillipsite ; elle est hydratée et perd dans le vide 5,57 pour 100 d'eau ; par la calcination, elle perd 20, 96.

La formule de la gismondine est :

$$2(CaO, KO) + SiO^3 + 2(Al^2O^3, SiO^3) + 9HO.$$

La perte d'eau qui se fait dans le vide est comprise entre 2 et 3 équivalents.

Greenovite. — Cette substance, rapportée de la mine de Saint-

Marcel par MM. Marignac et Descloizeaux, doit être considérée comme un sphène manganésifère. Elle se représente par :

$$(3TiO^2 + SiO^3) + (3CaO + SiO^3).$$

Le *disthène* du mont Saint-Gothard a fourni des résultats qui conduisent à le représenter par :

$$3Al^2O^3 + 2SiO^3.$$

Il était en cristaux limpides, faiblement bleuâtres, d'une densité de 3,60.

Staurotide. — Les cristaux de cette substance, d'un brun rougeâtre et transparents, deviennent, par calcination, noirs et opaques; en même temps ils perdent 1,35 pour 100 de leur poids. L'analyse de la matière calcinée a donné :

$$(2Fe^2O^3 + SiO^3) + 5(2Al^2O^3 + SiO^3).$$

Chrichtonite. — Ce minéral rare n'a été trouvé jusqu'à présent que dans les environs de Saint-Christophe, dans la vallée du Bourg-d'Oysans, en Dauphiné.

Sa pesanteur spécifique est, suivant M. Marignac, 4, 727. L'analyse n'y fait découvrir que de l'acide titanique et de l'oxyde de fer avec une trace de manganèse.

Les nombres conduisent à une formule très-simple :

$$FeO, TiO^2,$$

que M. H. Rose propose de représenter par :

$$Fe^2O^3, Ti^2O^3.$$

Fer titané de Washington. — Ce minéral cristallise en rhomboèdres. Il a été décrit par M. Shepard sous le nom de *washingtonite.* M. Marignac a trouvé, à des cristaux que lui avait remis M. Plantamour, une densité de 4,992. Il lui assigne pour formule :

$$3FeO, TiO^2 + 4Fe^2O^3.$$

Le fer titané de Washington offre un nouvel exemple d'isomorphisme entre les fers titanés et le fer oligiste : la chrichtonite est sans doute aussi isomorphe avec le fer oligiste.

M. H. Rose admet qu'il existe un sesquioxyde de titane isomorphe du sesquioxyde de fer et que les fers titanés doivent être consi-

dérés comme des réunions isomorphiques de ces deux oxydes. Cette supposition repose sur l'existence, non encore démontrée, d'un sesquioxyde de titane de même composition que celui de fer.

M. Mosander admet que le titanate de protoxyde de fer FeO, TiO^2 est isomorphe du sesquioxyde de fer.

Chlorite. — Ce nom, appliqué en France à une substance écailleuse que l'on rencontre fréquemment dans les terrains quartzifères ou feldspathiques, est aussi celui que les Allemands donnent à des substances cristallisées et désignées, les unes sous le nom de *ripidolithe*, les autres sous le nom de *chlorite* proprement dite.

M. Marignac a reconnu que la chlorite écailleuse que l'on trouve dans les roches primitives du Dauphiné se rattache, par une composition semblable, à la ripidolithe de Raurès et du mont Saint-Gothard. Toutes se laissent représenter par :

$$2(MgO + Al^2O^3) + 3(\underline{MgO, FeO^2}, SiO^3) + 6HO.$$

Chlorite de Traverselle. — Cette chlorite, qui accompagne le fer oxydulé de Traverselle, se présente en lames grossièrement hexagonales et assez irrégulièrement groupées, que M. Marignac est disposé à considérer comme des mélanges de deux espèces différentes, en raison des variations que présentent l'alumine et la silice. On peut juger de ces variations par les analyses suivantes :

Silice	38,45	39,81	41,34
Alumine	11,75	12,56	11,42
Oxyde ferreux.	12,82	11,10	10,09
Magnésie	28,19	28,41	29,67
Eau	8,49	7,79	7,66

M. Marignac fait observer qu'on peut voir dans ces chlorites hexagonales un mélange de chlorite et de talc.

154. — Analyse du cuban ; par M. Scheidhauer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIV, p. 280).

Le cuban, nouvelle espèce de pyrite hexaédrique (dont M. Breithaupt a donné la description, *Annalen der Physik und Chemie*, t. LIX, p. 325), se compose de

Soufre	34,78
Fer	42,51
	77,29

Report...	77,29
Cuivre	22,96
Plomb.....	traces.
	100,25

Les atomes de soufre, fer et cuivre sont dans le rapport de 172 : 128 : 58, ou 3,2,1.

D'où la formule :

$$2FeS + CuS.$$

155. — Analyse du kyrosite; par M. SCHEIDHAUER (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIV, p. 282).

Ce minéral diffère extérieurement de la pyrite, mais il s'en rapproche quant à sa composition. M. Breithaupt en a donné la description (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LVIII, p. 282).

Moyenne de quatre analyses :

Soufre.....	52,63
Fer.....	45,63
Cuivre.....	1,69
Arsenic.....	0,93

Le soufre, le fer, le cuivre et l'arsenic sont dans le rapport de 261 : 130 : 4 : 2.

La formule la plus probable paraît être :

$$32FeS^2 + CuS.$$

156. — Analyse du zundererz rouge foncé; par M. BORNTRAGER (*Institut*, n° 610, p. 322).

Le zundererz rouge foncé (amadou de montagne), qui a été analysé, avait été extrait, depuis plusieurs années, de la mine de Catharina-Neufang, près de Saint-Andreasberg. Il se présente en lambeaux flexibles, ressemblant à des morceaux de feutre très-doux; sa texture, examinée à la loupe, est fibreuse, éminemment feutrée. Il est d'un éclat faible, non translucide, d'un noir rosé qui tourne au gris de plomb foncé; friable et plus léger que l'eau.

Ce minéral renferme en 100 parties :

Argent.....	2,56
Plomb	43,06
	45,62

Report...	45,62
Fer.....	4,52
Antimoine	16,88
Arsenic.....	12,60
Soufre	19,57
	99,19

Les rapports dans lesquels se trouvent ces différents éléments paraissent incompatibles avec un minéral simple; aussi M. Bornträger est-il disposé à considérer le zundererz comme un mélange de plusieurs espèces minérales. Il propose d'en décomposer la constitution de la manière suivante :

82,04 de Federerz $= 2PbS + (Sb, As)S^3 =$....	Plomb....	43,06
	Antimoine.	15,86
	Arsenic...	6,39
	Soufre....	16,73
13,46 Mispikel $= FeAs + FeS^2 =$.....	Fer.....	4,52
	Arsenic...	6,26
	Soufre....	2,68
4,34 Rothgiltigerz (argyrithrose) $= 3AgS + SbS^3 =$	Argent ...	2,56
	Antimoine.	1,02
	Soufre....	0,76
		99,84

157. — Analyse du xanthocone; par M. F. Plattner (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIV, p. 275).

Ce minéral a été découvert en 1797 à Freiberg; sa couleur jaune lui a valu le nom de xanthocone. Sa densité varie de 5,078 à 5,166; il cristallise dans le système rhomboédrique.

Le xanthocone est composé d'argent, d'arsenic et de soufre sensiblement dans les proportions de 9 : 3 : 21 ou 6 : 2 : 14, ce qui donne la formule $3AgS, AsS^5 + 3AgS, AsS^3$.

6 Argent....	8109,66	63,326
2 Arsenic...	1880,16	14,683
14 Soufre....	2816,24	21,991
	12806,06	100,000

Dans quelques analyses, la proportion d'argent s'est élevée à 63,88

et 64,181 pour 100 ; il est donc probable que l'argent, l'arsenic et le soufre sont groupés dans le rapport de 9 : 3 : 20, qui donne pour la formule du xanthocone,

$$3AgS, AsS^5 + 2(3AgS, AsS^3).$$

9	Argent....	12164,46	63,996
3	Arsenic...	2820,25	14,837
20	Soufre....	4023,30	21,167
		19008,01	100,000

158. — Sur le géokronite de val di Castello, en Toscane ; par M. Kerndt (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXV, p. 302).

Ce minéral a été décrit par Tozetti et Perres sous le nom de *bournonite* de val di Castello, en Toscane. Sa densité est de 6,47. Ses cristaux appartiennent au système rhomboédrique. Composition en 100 parties :

Soufre	17,324
Plomb.....	66,545
Cuivre	1,153
Fer.....	1,735
Antimoine.....	9,686
Arsenic.....	4,723
	101,166

Ces nombres mènent à la formule

$$5PbS \left\{ \begin{matrix} SbS^3 \\ AsS^3 \end{matrix} \right.$$

En analysant le géokronite de Sala, M. Svanberg avait obtenu

Soufre	16,262
Plomb	66,452
Cuivre	1,514
Fer.....	0,417
Zinc.....	0,111
Antimoine.....	9,576
Arsenic.....	4,695
	99,027

159. — Sur le minerai de nickel, de Lichtenberg, en Bavière; par M. Kobell (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIII, p. 402).

Ce minerai se rencontre généralement cristallisé en petits octaèdres; il est d'un gris d'acier, de la dureté du feldspath. Sa densité est environ 6,08.

Résultats de l'analyse :

Soufre	14,00
Arsenic	45,34
Nickel	37,34
Fer	2,50
Plomb	0,82
Cobalt	traces.
	100,00

La formule :

$$2Ni \begin{cases} 3As \\ 3S \end{cases}$$

déduite de ces nombres est analogue à celle du sulfure naturel de cobalt 2Co,3S. En poussant plus loin l'analogie, on peut admettre que le nickel remplace le cobalt. Aussi M. Kobell propose-t-il de donner à ce minerai le nom d'*amoibite*, de ἀμοιβή, remplacement.

160. — Sur le sulfure d'antimoine et de nickel du Harz; par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIV, p. 189).

Ce minerai a une densité = 6,506. Son analyse a donné les résultats suivants :

Nickel	29,43
Fer	1,83
Antimoine	50,84
Arsenic	2,65
Soufre	17,38
	102,13

Ces résultats se rapprochent assez bien de ceux obtenus par M. Henri Rose pour le sulfure d'antimoine et de nickel arsenifère de Landskrone, savoir :

	A.	B.
Nickel	27,36	28,04
Antimoine	55,76	54,47
Soufre	15,98	15,55
	99,10	98,06

On a représenté ce minéral par la formule $NiS^2 + NiSb$; mais les analyses ne justifient pas tout à fait cette manière de voir; et M. Rammelsberg pense que la formule $Ni + S^2 + Sb + As$ déjà proposée par Frankenheim s'accorde mieux avec les nombres de l'expérience.

161. — Notice sur le sulfo-arséniure de plomb du mont Saint-Gothard ; par M. A. Damour (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 379).

M. Damour a découvert dans la dolomie granulaire du mont Saint-Gothard, une nouvelle espèce minérale qui, par ses caractères extérieurs, aurait pu être confondue avec le *cuivre gris*.

C'est un composé de soufre, d'arsenic et de plomb, avec quelques traces de cuivre et d'argent.

Ce nouveau minéral est doué d'un vif éclat métallique; il est aigre et très-fragile; sa cassure est résineuse et n'offre aucun indice de clivage; sa poussière est brune, tirant sur le rouge; sa pesanteur spécifique est égale à 5,549. Il forme un petit cristal, en partie engagé dans sa gangue, mais à facettes brillantes et faciles à mesurer; ce petit cristal offre les mêmes incidences que celles indiquées par Haüy, pour le grenat dodécaèdre émarginé, passant au trapézoèdre: il appartient par conséquent au système cubique.

Ce minéral, que M. Damour propose d'appeler *Dufrénoysite*, fond rapidement sur le charbon en dégageant une odeur sulfureuse d'abord, puis arsenicale : il se forme en même temps un petit globule de plomb malléable, entouré d'une auréole jaune. Chauffé dans un tube ouvert, il fond, se décompose, dégage une odeur sulfureuse, et forme un sublimé jaune à la partie supérieure du tube; la partie inférieure reste enduite de litharge fondue, surmontée d'une poudre blanche de sulfate de plomb.

Chauffée dans un tube fermé, la Dufrénoysite donne un sublimé de réalgar qui apparaît sous forme de gouttelettes rouges et transpa-

rentes. Elle se dissout dans le borax et dans le sel de phosphore, sans les colorer d'une manière sensible.

L'acide chlorhydrique l'attaque lentement, en dégageant l'odeur de l'hydrogène sulfuré.

L'acide nitrique concentré et bouillant l'attaque rapidement avec dégagement de gaz nitreux ; il se dépose en même temps du soufre et du sulfate de plomb.

Une dissolution chaude de potasse caustique décompose en partie la poudre du minéral : cette poudre prend alors une teinte noire foncée. Si l'on sature la liqueur alcaline avec l'acide chlorhydrique faible, on obtient immédiatement un dépôt floconneux jaune pâle de sulfure d'arsenic.

La Dufrénoysite est disséminée en petites veines dans la dolomie saccharoïde du mont Saint-Gothard : elle est associée au réalgar, à la pyrite de fer et à quelques lamelles d'orpiment.

Cette substance, réduite en poudre fine, se laisse très-bien attaquer par un courant de chlore : les chlorures volatils de soufre et d'arsenic sont chassés par la chaleur et séparés ainsi du chlorure de plomb, qui reste mélangé avec les chlorures d'argent, de cuivre et de fer. C'est en partant de cette réaction que M. Damour a fait l'analyse du minéral.

Voici les résultats de deux analyses :

0gr,9145 ont produit :

		En 10000cc.	Rapport.	
Soufre	0,2057	0,2249	11,17	5 éq.
Arsenic	0,1892	0,2069	4,40	1
Plomb	0,5066	0,5540	4,30	2
Argent	0,0019	0,0021		
Cuivre	0,0027	0,0030		
Fer	0,0040	0,0044		
	0,9101	0,9953		

0gr,6515 ont produit :

Soufre	0,1453	0,2230	11,08	5 éq.
Arsenic	0,1360	0,2087	4,40	1
Plomb	0,3688	0,5661	4,37	2
Argent	0,0011	0,0017		
	0,6512	0,9995		

Report...	0,6512	0,9995
Cuivre	0,0014	0,0022
Fer.....	0,0021	0,0032
	0,6547	1,0049

Ces résultats peuvent être reproduits approximativement par la formule :

$$2PbS + AsS^3,$$

qui donnerait en effet :

5 éq. de soufre.....	0,2218	11,00
1 éq. d'arsenic.....	0,2073	4,40
2 éq. de plomb	0,5709	4,40
	1,0000	

M. Damour fait remarquer que M. H. Rose a fait connaître, sous le nom de *federerz*, un minerai provenant de Wolfsberg, au Harz, et qui se représente par :

$$2PbS + SbS^3.$$

L'antimoine y remplace, dans une proportion équivalente, l'arsenic de la Dufrénoysite : ces deux substances pourraient donc être comprises sous la formule générale : $2rS + RS^3$.

162. Analyse de la schaalenblende de Raibel, en Carinthie ; par M. Kersten (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIII, p. 132).

Ce minerai de zinc, d'un jaune rougeâtre, opaque, présente dans son intérieur le reflet de la cire.

Analyse :

Zinc.....	64,22
Soufre.....	32,10
Fer.....	1,32
Antimoine ..... / Oxyde de plomb..	0,72
Eau.....	0,80
Cadmium.....	traces.
	99,16

On voit que la schaalenblende de Carinthie présente à peu près la

même composition que la blende de zinc ordinaire ; seulement, elle renferme une petite quantité d'eau, 0,8 pour 100, qui est constante, et qui ne se dégage pas à 100°.

163. — Analyse d'un tellurure de bismuth du Brésil ; par M. A. Damour (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 372).

Cette substance minérale provient du Brésil; elle se présente en feuillets micacés ayant l'éclat de l'acier poli, légèrement flexibles et très-tendres; chauffée sur le charbon elle s'entoure d'une auréole blanche et d'une auréole jaune verdâtre, et finit par disparaître dans les pores du charbon.

Fondu sur une coupelle blanche, avec le sel de phosphore, le minéral se dissout en totalité et ne communique aucune couleur au flux : une lamelle d'étain posée sur la masse encore chaude, fait apparaître immédiatement, à la surface de la coupelle, une coloration noire due à la réduction du bismuth et du tellure.

Dans le tube ouvert, il fond à la première impression de la chaleur, dégage une odeur sulfureuse, puis des fumées blanches d'oxyde de tellure; et, vers la fin de l'opération, une odeur prononcée de sélénium. Dans la partie supérieure du tube, on remarque un enduit blanc surmonté d'une légère couche brique, due à la condensation du sélénium. La partie inférieure du tube reste couverte d'un résidu jaunâtre d'oxyde de bismuth.

L'acide nitrique le dissout très-facilement avec dégagement de gaz nitreux; à la fin de l'opération, quelques globules de soufre surnagent dans la liqueur.

L'acide chlorhydrique l'attaque avec lenteur, en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Ces différents essais indiquent suffisamment dans ce minéral la présence du bismuth, du tellure, du soufre et d'un peu de sélénium.

L'analyse quantitative a donné les résultats suivants :

Première analyse, sur 0gr, 5210.

		En 10000c.	Rapports.		
Soufre	0,0164	0,0315	156	186	3
Sélénium	0,0077	0,0148	30		
Tellure	0,0830	0,1593		198	3
Bismuth	0,4124	0,7915		594	8
	0,5195	0,9971			

Deuxième analyse sur $0^{gr},6545$.

		En 10000es.	Rapports.	
Soufre et sélénium.	0,0300	0,0458	226	3
Tellure	0,1027	0,1568	195	3
Bismuth	0,5132	0,7840	589	8
	0,6459	0,9866		

En prenant le nombre 1330,376 adopté par MM. Regnault et H. Rose, pour le poids de l'atome de bismuth, et celui de 802',121 pour l'atome de tellure, les résultats qui précèdent pourraient s'exprimer par la formule $Bi^2S^3 + 3Bi^2Te$, qui donnerait les proportions suivantes :

		En 10000es.
3 atomes de soufre	603,5	0,0443
3 atomes de tellure	2406,3	0,1762
8 atomes de bismuth	10643,0	0,7795
	13652,8	1,0000

On connaît déjà plusieurs composés de bismuth et de tellure : l'un provenant de Schemnitz, a été analysé par MM. Berzelius et Wehrle; il aurait pour formule :

$$Bi^2S^3 + 2Bi^2Te^3.$$

Une autre espèce, venant de Deutsch-Pilsen, analysée par M. Wehrle, serait exprimée par :

$$BiS + 2BiTe.$$

D'après ces différentes analyses, on pourrait établir déjà trois espèces distinctes de bismuth telluré; mais, si l'on considère la très-grande affinité du tellure pour le bismuth, il est permis de croire aussi que ces deux métaux, tout en se combinant en proportions exactes, peuvent fréquemment se mélanger en quantités très-variables. Il est à remarquer encore que ces composés ne se présentent guère en cristaux réguliers; on les trouve en lames accolées les unes aux autres, et facilement séparables dans une seule direction, ainsi qu'on l'observe sur les micas.

164. — Recherches sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates ; par M. Ebelmen (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1415).

La transformation des feldspaths en kaolin s'opère d'une manière successive. Les roches qui ne renferment pas d'alcalis subissent un mode de décomposition analogue.

Les faits que présente M. Ebelmen ont pour but d'éclaircir ce qui se passe dans les différentes périodes de transformation des silicates non alcalifères. Il est arrivé à conclure de ses analyses que les roches non feldspathiques se décomposent sous l'influence de l'eau, de l'oxygène, de l'acide carbonique, de l'acide nitrique formé par la nitrification et des produits résultant de la décomposition des matières organiques.

Nous inscrivons les analyses qui indiquent la marche de cette transformation.

1° *Rhodonite d'Alger.*

A. Partie non altérée.		B. Partie altérée.	
Silice	45,49	Eau	10,14
Protoxyde de mangan.	39,46	Oxygène	8,94
Protoxyde de fer	6,42	Protoxyde de mangan.	43,00
Chaux	4,66	Peroxyde de fer	6,60
Magnésie	2,60	Chaux	1,32
	98,63	Silice gélatineuse	2,40
		Résidu rose identiq. à A.	27,20
			99,60

On voit que par le fait de la décomposition, la silice disparaît avec la chaux et la magnésie ; le fer et le manganèse restent à l'état d'hydrates de peroxyde.

2° *Rhodonite de Saint-Marcel.*

C. Partie non altérée.		D. Partie altérée.	
Silice	46,37	Protoxyde de mangan.	44,71
Protoxyde de mangan.	47,38	Oxygène	4,44
Chaux	5,48	Chaux	0,90
	99,23	Eau	1,10
		Silice gélatineuse	8,00
		Résidu rose identiq. à C.	41,47
			100,62

La petite quantité de silice gélatineuse trouvée dans l'analyse de la matière D provient d'un commencement d'attaque par l'acide chlorhydrique du résidu rose identique avec le minéral non altéré. Ici la silice et la chaux disparaissent encore par le fait de la décomposition ; le protoxyde de manganèse se change en deutoxyde anhydre ou *braunite*.

Le mode de décomposition du rhodonite de Saint-Marcel exprime clairement la formation du minéral dont on a fait depuis longtemps une espèce à part, sous le nom de *marceline*, et qui n'est que de la *braunite* mélangée d'une quantité variable de bisilicate non encore décomposé.

3° *Bustamite du Mexique.*

L'échantillon examiné était mêlé d'un peu de calcaire, comme celui dont on doit l'analyse à M. Dumas et la description à M. Al. Brongniart.

E. Partie non altérée.		F. Partie altérée.	
Silice	44,45	Protoxyde de manganèse.	55,19
Protoxyde de mangan.	26,96	Oxygène	10,98
Protoxyde de fer	1,15	Eau	10,68
Chaux	14,43	Peroxyde de fer	1,56
Magnésie	0,64	Carbonate de chaux	14,03
Carbonate de chaux	12,27	Silice et quartz	8,53
	99,90		100,97

La silice et les 5 sixièmes de la chaux ont disparu ; le protoxyde de manganèse s'est changé en peroxyde hydraté.

Basalte de Crouset (Haute-Loire).

Fragment arrondi, compacte et non altéré au centre, décomposé à la surface sur 7 à 8 millimètres de profondeur.

G. Basalte non altéré.		H. Partie altérée.	
Eau	4,9	Eau et matière organiq.	16,9
Silice et trace de titane	46,1	Silice	36,1
Alumine	13,2	Alumine	30,5
Chaux	7,3	Chaux	8,9
	71,5		92,4

Report...	71,5		92,4
Magnésie.....	7,0	Magnésie.....	0,6
Protoxyde de fer.....	16,6	Peroxyde de fer.....	4,3
Potasse.....	1,8	Potasse.....	0,6
Soude.....	2,7	Soude.....	0,9
		Oxyde de titane.....	0,6
	99,6		99,4

Si l'on rapporte la composition des deux matières G et H à une proportion constante d'alumine, on trouvera que les 2 tiers de la silice, la moitié de la chaux, les 9 dixièmes de fer, les 5 sixièmes des alcalis, les 95 centièmes de la magnésie ont été enlevés; plus des 57 centièmes du poids du basalte ont disparu.

Le péridot, qui est très-visible dans le basalte non altéré, disparaît complétement dans la matière décomposée.

Basalte de Polignac (Haute-Loire).

Roche grisâtre, aspect un peu terreux, mélangé d'un peu de fer oxydulé. La surface, sur 1 à 2 millimètres d'épaisseur, est devenue blanche et friable.

I. Basalte non altéré.		K. Basalte altéré.	
Eau.....	3,7	Eau et matière organiq..	3,5
Silice.....	53,0	Silice.....	58,1
Alumine.....	18,4	Alumine.....	22,6
Chaux.....	6,8	Chaux.....	2,9
Magnésie.....	3,5	Magnésie.....	2,2
Protoxyde de fer.....	9,5	Peroxyde de fer.....	4,0
Potasse.....	2,7	Potasse.....	2,7
Soude.....	3,1	Soude.....	3,3
	100,7		99,3

En rapportant encore ici la composition des deux parties de la roche à une même proportion d'alumine, on trouve qu'une fraction sensible de la silice a disparu avec près des 2 tiers de la chaux, de la magnésie et du fer, et que les alcalis se retrouvent à peu près dans les mêmes proportions dans les deux matières. La décomposition de la partie pyroxénique de la roche paraît avoir précédé, dans ce cas, celle de l'élément feldspathique.

Basalte du Kammer-Bull, près Éger (Bohême).

La décomposition de cette roche commence par la formation de boules, d'un diamètre quelquefois considérable, qui continuent à s'altérer de leur surface au centre. M. Ebelmen a analysé le basalte intact et la même roche dans deux états différents d'altération :

	L. Basalte intact.	M. Basalte dans la 1re période de sa décomposition.	N. Basalte dans la 2e période de sa décomposition.
Eau	4,4	9,5	20,4
Silice et traces de titane	43,4	43,0	42,5
Alumine	12,2	13,9	17,9
Chaux	11,3	12,1	2,5
Magnésie	9,1	7,3	3,3
Peroxyde de fer	3,5	5,4	11,5
Protoxyde de fer	12,1	8,3	
Potasse	0,8	0,5	0,2
Soude	2,7		
	99,5	100,0	99,3

En rapportant encore ici la décomposition de toutes les matières à la même proportion d'alumine, on trouve que dans la première période de la décomposition, le basalte perd la presque totalité des alcalis, avec de la silice, de la magnésie et du fer. Dans la deuxième période, la majeure partie de la chaux et de la magnésie se sépare, avec une fraction très-notable de la silice et du fer. Le fer qui reste passe en entier à l'état de peroxyde. La première période correspond à la décomposition de l'élément feldspathique ou zéolithique du basalte ; la seconde à la décomposition de l'augite et du péridot.

On peut déduire des résultats qui précèdent les deux principes suivants :

1° Dans la décomposition de silicates contenant de la chaux, de la magnésie, des protoxydes de fer et de manganèse, sans alumine, on trouve constamment que la silice, la chaux et la magnésie sont éliminées, et tendent à disparaître complétement par le fait de la décomposition. Mais tantôt le fer et le manganèse restent dans le ré-

sidu de cette décomposition à un état supérieur d'oxydation, tantôt ils disparaissent comme les autres bases.

2° Dans la décomposition de silicates contenant de l'alumine et des alcalis, avec ou sans les autres bases, l'alumine se concentre dans le résidu de la décomposition, en retenant une portion de la silice et fixant une certaine quantité d'eau. Les autres bases sont entraînées avec une grande partie de la silice. Le produit final de la décomposition se rapproche de plus en plus d'un silicate d'alumine hydraté. Ce principe comprend comme cas particulier la décomposition du feldspath et sa transformation en kaolin.

165. — Recherches sur la composition des roches du terrain de transition ; par M. Sauvage (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 228).

Les schistes ardoisés qui composent le terrain silurien de l'Ardenne présentent une fissilité qui est extrême dans quelques couches.

M. Sauvage s'est proposé de rechercher si cette division des feuillets schisteux était liée à la composition de la roche, et si l'on pourrait tirer quelques inductions sur l'association des éléments, en tenant compte de l'aspect physique, de la texture et du degré de fissilité.

Ce caractère est indépendant de la composition : M. Sauvage n'a pas tardé à le reconnaître. Le schiste le plus grossier et le moins fissile renferme les mêmes éléments, à peu près en même proportion que les meilleures ardoises. D'un autre côté, certains schistes, tirés de la collection de M. Tchihatcheff, et provenant des frontières de la Chine et de la Sibérie, ont présenté le fait inverse, c'est-à-dire que ces schistes, comparables pour la fissilité à ceux de l'Ardenne, s'en écartent notablement par la composition.

Voici maintenant les principales indications fournies par M. Sauvage sur les schistes dont il a fait l'examen.

Le schiste ardennais est généralement d'une texture fine et serrée ; sa couleur est tantôt le gris clair plus ou moins verdâtre, tantôt le gris bleuâtre, tantôt enfin le noir et le violet. Certaines couches sont criblées de petits cristaux octaédriques de fer oxydulé.

Quand la roche est pulvérisée, le barreau aimanté en enlève jusqu'à 0,023. La pyrite de fer en petits cristaux cubiques y est aussi abondante. Sa densité moyenne est de 2,80. Tous les schistes perdent, par une forte calcination à la chaleur blanche, une petite quan-

tité d'eau qui varie de 2 à 4 centièmes du poids de la roche. Tous renferment, même les plus inférieurs, une faible proportion de matière organique à laquelle quelques-uns doivent leur nuance grise. Vue au microscope, la poussière de schiste apparaît sous formes de petites masses cristallines, amorphes et transparentes. Les variétés qui ne renferment qu'une faible trace de matière organique, et c'est le plus grand nombre, se décolorent par l'action de l'acide chlorhydrique. Le résidu est blanc, d'aspect soyeux, et les particules qui le composent, mises en suspension dans l'eau, réfléchissent la lumière. Ce résidu lui-même n'est pas homogène; l'acide sulfurique l'attaque avec facilité, et la partie qu'il a décomposée consiste presque entièrement en un silicate alumineux anhydre, avec une proportion notable de potasse et de soude. La portion qui résiste à l'action des réactifs acides est du quartz mélangé de quelques débris feldspathiques.

On a mis à profit ces diverses réactions pour analyser les schistes. La roche réduite sous l'eau en poudre impalpable était traitée par l'acide chlorhydrique concentré. On avait soin de ne pas trop prolonger l'action de cet acide, qui finit par attaquer sensiblement le silicate d'alumine. La silice, mise à nu, était enlevée par une dissolution faible de potasse, et le résidu traité par l'acide sulfurique concentré. Puis, la silice dissoute comme précédemment, le nouveau reste était soumis à l'action de l'acide fluorhydrique.

En appliquant ce mode d'analyse à neuf échantillons qui représentent les principales variétés du groupe, et qui sont : le schiste gris verdâtre à cristaux de fer oxydulé de Deville; le schiste gris avec le fer oxydulé de Rimogne; le schiste gris bleu de Rimogne; le schiste gris de fumée de Monthermé; le schiste violet et le schiste rouge de Fumay; le schiste noir de Fumay; le schiste vert et le schiste rouge de Charleville, on est arrivé à représenter ainsi la composition des schistes.

1° 0,13 à 0,27 d'un élément silicaté attaquable par l'acide chlorhydrique;

2° 0,30 à 0,50 d'un silicate d'alumine avec magnésie et alcali, attaquable par l'acide sulfurique;

3° 0,02 à 0,04 d'un élément feldspathique : orthose, albite, spodumène, etc.

4° 0,25 à 0,40 de quartz.

La partie du schiste que décompose l'acide chlorhydrique est

complexe. Une portion des oxydes de fer et de manganèse qu'elle renferme habituellement n'appartient pas au silicate qui la constitue presque entièrement. Ces oxydes entrent souvent à l'état de simple mélange dans le schiste qu'ils colorent en rouge ou en noir. Si l'on en fait abstraction, ce qui est facile en opérant sur des variétés plus pures, on trouve dans la dissolution les éléments des chlorites. C'est ordinairement :

Silice	0,27	
Alumine	0,18	
Peroxyde de fer et de manganèse	0,20	
Magnésie et chaux	0,20	la chaux en très-faible prop.
Eau	0,15	
	1,00	

D'ailleurs, la magnésie et le protoxyde de fer se substituent l'un à l'autre comme isomorphes. La dissolution renferme toujours des traces de potasse ou de soude, et il est difficile de décider si ces alcalis font partie de la chlorite, ou s'ils proviennent d'un silico-aluminiate alcalin qui y serait mélangé.

Le silicate d'alumine, attaqué par l'acide sulfurique, est essentiellement composé de

Silice	0,48
Alumine	0,40

et il renferme, en outre, des quantités variables de magnésie, de protoxyde de fer, de potasse et de soude. La proportion de potasse est considérable, elle varie des 0,04 aux 0,06; celle de soude des 0,004 aux 0,023.

En résumé, les schistes de l'Ardenne sont formés de débris de roches anciennes et d'éléments qui proviennent de la décomposition des roches feldspathiques ou amphiboliques; car la chlorite elle-même dérive probablement de ces dernières. L'amphibole se montre d'ailleurs en plusieurs endroits du terrain ardoisier. Elle constitue par son association avec l'albite, les diorites intercalées au milieu des strates sous forme de dykes.

Ces éléments sont intimement mélangés, en partie d'une grande ténuité, mais d'inégales grosseurs. La chlorite y est en poussière très-fine, colorant les autres débris et souvent souillée par l'hy-

drate de fer ou l'oxyde de manganèse. Le silicate d'alumine anhydre s'y trouve sous forme de paillettes luisantes, le quartz en très-petits grains. Enfin on y rencontre accidentellement, en très-petite quantité, du mica et quelques grains de corindon.

166. — Diminution de densité dans les roches, en passant de l'état cristallin à l'état vitreux ; par M. Ch. Deville (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1453).

M. Charles Deville ayant observé que les roches, en passant par un refroidissement subit à l'état vitreux, semblaient acquérir une grande légèreté spécifique, a confirmé ce fait par quelques expériences directes :

Une lave demi-vitreuse, composée de feldspath oligoclase, et provenant du pic de Ténériffe, a été fondue en un verre translucide, qu'il était à peu près impossible de distinguer de l'obsidienne. Ces différentes substances, comparées dans leurs densités, ont fourni pour nombres :

Cristaux d'oligoclase	2,5940
Lave vitreuse du Pic	2,5700
Verre qu'on obtient en fondant cette lave	2,4642
Obsidienne	2,4815

Ce premier résultat a engagé M. Deville à faire quelques essais comparatifs sur la densité des roches ignées, telles que les offre la nature, et les densités des verres qui résultent de leur fusion. Il a obtenu les résultats suivants :

	Densités.	Rapport des dens.
Lave vitreuse du Pic, déjà citée	2,5700	1
Verre	2,4642	0,9587
Trachyte rosé, peu cristallin, de la montagne de Chahorra	2,7274	1
Verre	2,6171	0,9595
Lave basaltique du cône de los Mayorquines	2,9455	1
Verre	2,8360	0,9628
Basalte du pic de Fogo (île du cap Vert)	2,9714	1
Verre	2,8787	0,9681

On voit que ces roches perdent moyennement les 0,04 de leur pe-

santeur spécifique, en passant de l'état naturel à l'état vitreux; mais elles ne paraissent être qu'en partie cristallines. Si l'on cherche l'augmentation de volume que subit une roche complétement cristalline, on la trouve plus considérable, comme le prouve l'essai suivant :

	Densités.	Rapport des dens.
Granite du bec d'Andoux	2,6225	1
Verre	2,3603	0,9000

Les roches qui ne présentent que peu ou point de traces de cristallisation, donnent des résultats bien différents :

	Densités.	Rapport des dens.
Lave verte du volcan de Chahorra	2,4862	1
Verre	2,4657	0,9917
Ponce du Pic (d'après M. Abich)	2,4770	1
Verre	2,4556	0,9925
Obsidienne du Pic	2,4815	1
Verre	2,4949	1,0054
Obsidienne jaunâtre du las Piedras Blancas	2,3825	1
Verre	2,4757	1,0391

La dernière roche offre même un exemple remarquable d'une concentration moins grande à l'état naturel que dans le verre qui résulte de sa fusion.

Tout portait donc à penser que c'est dans le phénomène de la cristallisation qu'a lieu cette condensation de la matière. Les essais suivants, faits sur quelques minéraux simples, ont rendu ce fait évident :

	Densités.	Rapport des dens.
Labradorite de la côte de Labrador	2,6894	1
Verre	2,5255	0,9390
Orthose du Saint-Gothard	2,5610	1
Verre	2,3512	0,9180
Amphibole d'Oran	3,2159	1
Verre	2,8256	0,8786
Pyroxène de la Guadeloupe	3,2667	1
Verre	2,8035	0,8579
Péridot de Fogo	3,3813	1
Verre	2,8571	0,8449

Il résulte de ces expériences que, dans l'acte de la cristallisation, il s'opère une énorme condensation de la matière. On pourrait concevoir que les éléments étant confusément mélangés par la fusion, si le refroidissement est suffisamment lent, les molécules semblables auront le temps de se chercher et de se grouper en cristaux qui offrent sans doute le moins de vides possible. Par un refroidissement subit, les molécules sont, au contraire, saisies et solidifiées dans les positions qu'elles occupaient à l'état liquide de la matière.

167. — Moyen de décomposer les silicates ; par M. DE FELLENBERG (*Institut*, n° 602, p. 252).

Ce moyen repose sur l'emploi du fluorure de sodium et du bisulfate de potasse. M. de Fellenberg a fait les essais les plus nombreux avec le zironc, dont il voulait extraire la zironce pure. Il a également appliqué son procédé à quelques échantillons de staurolithe : il pense qu'il serait difficilement applicable à l'analyse minérale, mais qu'il peut être utile pour l'extraction de certaines substances contenues dans les silicates.

168. — Notice chimico-minéralogique pour servir à la connaissance du porphyre rouge de Halle ; par M. Émile WOLFF (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 193).

Porphyre ancien.

1° *Porphyre gris de grès.* — Masse compacte, grisâtre, d'un aspect bigarré, non rayée par le couteau, et faisant feu au briquet. Cette roche feldspathique, quelque dure qu'elle soit, s'altère néanmoins par la suite des temps, et les débris de sa décomposition contribuent à la fertilité du sol de la vallée de la Saale et des environs de Halle. Sa densité à 19° est 2,643.

Résultats de l'analyse (moyenne de deux analyses) :

Silice	70,85
Alumine	14,12
Oxyde de fer	2,72
Chaux	1,62
Potasse	3,57
Soude	5,23
Perte	0,65
	98,76

2° *Porphyre rouge de Tanzberg, près de Diemitz.* — C'est une variété de la roche précédente. Elle est rouge dans toute sa masse. Sa décomposition paraît marcher plus lentement, car on ne trouve pas dans cette contrée de dépôts de kaolin. Le porphyre rouge offre des incrustations de quartz sous forme granuleuse ou dihexaédrique, et souvent de petites lamelles de mica. Sa densité est 2,594 à 19°.

Moyenne de deux analyses :

Silice	75,62
Alumine	10,01
Oxyde de fer	3,65
Chaux	0,47
Potasse	4,16
Soude	3,84
Perte	1,10
	98,85

3° *Porphyre blanc.* — Cette roche est peut-être un premier degré de décomposition du porphyre gris. La couleur rouge et la couleur grise ont complétement disparu par l'influence décomposante de l'air, du soleil et de l'eau. Sa structure est devenue schisteuse. On n'y découvre pas de mica ni de spath fluor. Sa densité (à l'état de poudre grossière) est 2,596 à 19°.

Moyenne de deux analyses :

Silice	76,29
Alumine	13,80
Oxyde de fer	0,72
Potasse	2,43
Soude	5,39
Perte	0,82
	99,45

4° *Porphyre jaunâtre.* — Cette variété se rapproche beaucoup de la précédente, sa structure est également schisteuse. Sa densité est 2,591 à 19°.

Moyenne de deux analyses :

Silice	76,49
Alumine	13,25
	89,74

Report...	89,74
Oxyde de fer.....	0,88
Potasse.....	3,14
Soude.....	4,02
Perte	1,17
	98,95

Chromocker (roche graniteuse). — Le chromocker se rencontre ordinairement sur la ligne de séparation du porphyre jaunâtre et du porphyre blanc. Sa couleur est vert-pomme ou d'un bleu verdâtre, à l'état humide. Sa masse a rarement un aspect homogène ; elle ressemble à un porphyre en décomposition. Le chromocker contient en moyenne 9,57 pour 100 d'eau. De 100 à 120° il perd 6,29 pour 100 d'eau. Sa densité est de 2,695 à 2,701 à 19°.

Moyenne de deux analyses :

Silice.....	46,11
Alumine.....	30,53
Oxyde de fer.....	3,15
Oxyde de chrome..	4,28
Potasse.....	3,44
Soude.....	0,46
Perte	12,52
	100,49

Cette composition s'accorde assez bien avec la formule que M. Forchhammer assigne au kaolin :

$$3Al^2O^3, 4SiO^3 + 6Aq.$$

De 100 à 110° cette substance perd un tiers de son eau, et la formule du chromocker desséché à cette température est :

$$3Al^2O^3, 4SiO^3 + 4Aq.$$

Knollenstein (formation secondaire du porphyre rouge). — Le knollenstein de Galgberg est sous forme d'une masse blanche, compacte, rude au toucher. Densité (à l'état de poudre grossière) 2,602 à 12°. Desséchée à 120° la roche perd 2,864 pour 100.

Analyse :

Silice	99,11
Alumine. Oxyde de fer	0,59
Perte	0,24
	99,94

Knollenstein de Weinberg. — Il est compacte, d'un blanc ma Sa densité est 2,616 à 12°.

Analyse :

Silice	99,03
Alumine. Oxyde de fer	0,67
Oxyde de manganèse	0,52
Perte	0,19
	100,41

Une autre variété de knollenstein de Weinberg était d'un rouge de chair, très-poreuse, et d'une densité de 2,594 à 12°.

Analyse :

Silice	98,01
Alumine. Oxyde de fer	1,04
Oxyde de manganèse. Magnésie	0,97
Perte	0,51
	100,53

La pierre qui sert à la construction de la chaussée de Magdebourg est très-compacte, d'un gris foncé et à cassure presque conchoïde. Sa densité est 2,642 à 12°.

Analyse :

Silice	99,02
Alumine. Oxyde de fer	1,16
Perte	0,24
	100,42

Une autre variété de ce *chausseestein* est d'un blanc tirant sur le

jaune ; elle est beaucoup moins compacte et assez friable ; elle a une légère odeur argileuse.

Composition :

Silice	98,14
Alumine	1,63
Perte	0,18
	99,95

Analyses de diverses variétés de feldspath, décomposé et réduit à l'état de kaolin.

1° Variété grasse au toucher comme le talc ; couleur d'un blanc de neige ; entremêlée de quelques grains de quartz.

Composition :

Silice	44,01
Alumine	41,01
Carbonate de chaux.	0,27
Potasse. } Soude. }	1,57
Eau	13,40
	100,26

2° Variété jaunâtre moins compacte, moins grasse au toucher ; cassure terreuse, perdant 2 pour cent d'eau de 100 à 120°.

Composition :

Silice	43,83
Alumine	41,95
Carbonate de chaux.	0,50
Potasse. } Soude }	1,24
Eau	11,70
	99,22

3° Variété d'un blanc sale, facile à couper, à cassure un peu feuilletée.

Composition :

Silice	43,15
Alumine	43,99
	87,14

Report...	87,14
Carbonate de chaux.	0,63
Potasse.....	0,68
Eau.....	12,51
	100,96

4° Variété verdâtre un peu moins compacte que les précédentes ; cassure inégale et terreuse, perdant environ 10 pour cent d'eau de 100 à 110°.

Composition :

Silice	43,34
Alumine.....	42,60
Carbonate de chaux.	0,46
Potasse ..... } Soude..... }	1,13
Eau	10,92
	98,45

5° Variété de feldspath en pleine décomposition, d'un blanc de neige, semblable aux variétés précédentes, mais plus pure de tout mélange étranger.

Composition :

Silice	41,74
Alumine.....	44,36
Carbonate de chaux.	0,72
Eau.....	10,85
Potasse.....	traces.
	97,67

La formule que l'on peut déduire des analyses de ces différentes variétés de feldspath en décomposition est :

$$SiO^3, Al^2O^3 + 1\tfrac{1}{2}Aq :$$

ou :

$$2SiO^3, 2Al^2O^3 + 3Aq :$$

ou encore :

$$4SiO^3, 4Al^2O^3 + 6Aq.$$

Cette formule s'accorde avec les analyses de MM. Brongniart et Malaguti ; elle représente la composition de la variété n° 2 desséchée

à l'air, tandis que cette même variété desséchée de 100 à 120° a pour formule :

$$4SiO^3, 4Al^2O^3 + 5Aq.$$

M. Wolff a fait encore l'analyse du kaolin de Schneeberg :

Silice	48,49
Alumine	37,88
Carbonate de chaux.	0,18
Potasse	traces.
Eau	13,58
	100,13

Cette analyse s'accorde avec la formule :

$$4SiO^3, 3Al^2O^3 + 6Aq.$$

Dans une notice chimico-minéralogique (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 233) du même auteur, on trouve l'analyse des minéraux suivants :

1° *Granite à gros grains.*

Ce granite se trouve dans le voisinage de la ville de Flensburg (Schleswig-Holstein). C'est une variété d'*oligoclase*. Sa densité est 2,651 à 20°.

Composition (moyenne de trois analyses) :

Silice	64,30
Alumine	22,34
Chaux	4,12
Soude	9,01
	99,77

nombres qui s'accordent assez bien avec la formule de l'oligoclase :

$$\left.\begin{matrix} NaO \\ CaO \end{matrix}\right\} SiO^3 + Al^2O^3, 2SiO^3.$$

2° *Augite* (Hedenbergite) *d'Arendal.*

L'augite est d'un noir de poix, à cassure conchoïde, d'un éclat graisseux. Sa densité est 3,467 à 25°.

Silice	47,78
Protoxyde de fer	27,01
Chaux	22,95
	97,74

De cette analyse on déduit la formule :

$$3CaO, 2SiO^3 + 3FeO, 2SiO^3.$$

169. — Analyse de quelques feldspaths d'Egersund ; par M. Kersten (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIII, p. 123).

1° *Feldspath brun d'Egersund.* — Minéral compacte, d'un brun tirant sur le rouge, demi-transparent, un peu moins dur que l'orthoclase. Densité = 2,71.

Dans quelques points, on remarque des taches vertes qui paraissent être du chlorite. Il fond au chalumeau en un verre incolore, et la flamme prend une nuance jaune intense.

		Oxygène.
Acide silicique	52,30	27,27
Alumine	29,00	13,54
Oxyde de fer	1,95	0,58
Chaux	11,69	3,27
Magnésie	0,15	0,06
Soude	4,01	1,04
Potasse	0,50	0,08
	99,60	

2° *Deuxième variété.* — Cette variété présente de plus que la précédente de beaux reflets bleuâtres dans certaines directions. Densité = 2,72.

Analyse :

		Oxygène.
Acide silicique	52,45	27,24
Alumine	29,85	13,93
	82,30	

Report...	82,30	
Oxyde de fer.....	1,00	0,30
Chaux.....	11,70	3,27
Magnésie.....	0,16	0,06
Oxyde de manganèse....	traces	
Soude.....	3,90	0,99
Potasse.....	0,60	0,10
	99,66	

3° *Troisième variété.* — De structure lamellaire, couleur grise, tirant sur le violet, translucide; sa densité = 2,705.

Analyse :

		Oxygène.
Acide silicique.....	52,20	27,11
Alumine.....	29,05	13,56
Oxyde de fer.....	0,80	0,24
Chaux.....	12,10	3,39
Magnésie.....	0,13	0,05
Soude avec un peu de potasse...	4,70	1,20
	98,98	

En examinant les rapports de l'oxygène de la silice avec celui des bases R^2O^3 et celui des bases RO, on trouve qu'ils sont sensiblement entre eux comme 1 : 3 : 6.

La formule de ces feldspaths est donc :

$$RO, SiO^3 + R^2O^3, SiO^3.$$

170.—Examen de la babingtonite ; par M. R. Thomson (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVII, p. 123).

Les cristaux soumis à l'analyse étaient analogues à ceux décrits par M. Lewy; ils se rencontrent avec l'amphibole verte; ce sont des prismes obliques à 6 ou à 8 pans.

Leur couleur est noire, éclatante et vitreuse. La dureté = 5,25, et la densité 3,35.

La composition s'exprime par :

Silice.....	47,46
Protoxyde de fer...	16,81
— de manganèse.	10,16
	74,43

Report...	74,43
Alumine.....	6,48
Chaux.....	14,74
Magnésie.....	2,21
Eau.....	1,24
	99,10

Cette composition est compliquée et rapproche la babingtonite des amphiboles; la quantité de silice est à peu près la même; la magnésie est moins abondante, et le manganèse, au contraire, entre en proportion plus forte.

171. — Analyse de l'eudialite ; par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIII, p. 142).

L'eudialite contient le fer à l'état de protoxyde, tandis que dans les formules adoptées pour représenter ce minéral, le fer figure à l'état de peroxyde. La formule devait donc être modifiée.

Voici les résultats analytiques obtenus par M. Rammelsberg :

	I.	II.
Acide silicique.....	47,59	49,92
Zircone.....	15,44	16,88
Protoxyde de fer.....	10,49	6,97
Protoxyde de manganèse....	0,25	1,15
Chaux.....	11,09	11,11
Soude.....	11,81	12,28
Potasse.....	0,70	0,65
Chlore.....	1,19	1,19
Eau.....	1,23	0,37
	99,79	100,52

On peut en déduire la formule :

$$2\,(3RO,\,2SiO^3)\,ZrO^3,\,2SiO^3.$$

172. — Analyse de la herschelite ; par M. A. Damour (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 97).

Les échantillons de herschelite, analysés par M. Damour, se présentaient en cristaux groupés confusément dans les cavités d'une lave altérée des environs d'Aci-Reale, en Sicile. Ils étaient associés à de petits cristaux de phillipsite mamelonnée.

Cette substance est incolore et transparente : sa forme se repré-

sente par des dodécaèdres bi-pyramidés basés : elle est fragile, d'une cassure vitreuse, rayant le verre avec difficulté.

Sa pesanteur spécifique est de 2,06.

Elle absorbe et perd facilement une certaine proportion d'eau hygroscopique. Elle laisse dégager beaucoup d'eau quand on la chauffe dans un matras. A la flamme du chalumeau, elle blanchit et fond en un émail blanc de lait. Les acides attaquent facilement la herschelite, et laissent un résidu de silice. La potasse concentrée et bouillante la dissout aussi.

Ce minéral se laisse représenter par :

$$3(NaO, KO, CaO) + 2SiO^3 + 3(Al^2O^3, 2SiO^3) + 15HO.$$

M. Damour rappelle que cette composition est celle de *l'hydrolite*, qu'il propose de réunir avec la herschelite en une seule espèce, qui se placerait à côté de *la chabasie*, sous la formule générale :

$$(3RO, 2SiO^3) + (3R^2O^3 + 2SiO^3) + 15HO.$$

Dans la chabasie RO représente la chaux ; le même signe est mixte dans les deux autres variétés, et représente la potasse et la soude.

173. — Analyse des meilleurs sables pour le moulage ; par M. Elsner (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 445).

L'auteur a analysé quatre échantillons différents : 1° sable employé dans la fonderie de M. Freund, à Charlottenbourg ; 2° sable de Paris, employé pour le coulage du bronze ; 3° sable anglais de Manchester ; 4° sable des forges de Layna, près de Stronberg.

I.		II.	
Silice	92,083	Silice	91,907
Oxyde de fer	2,498	Oxyde de fer	2,177
Alumine	5,416	Alumine	5,683
Chaux	traces.	Chaux	0,415

III.		IV.	
Silice	92,913	Silice	90,625
Oxyde de fer	1,249	Oxyde de fer	2,708
Alumine	5,830	Alumine	6,667
Chaux	traces.	Chaux	traces.

174. — Sur la production artificielle de la silice diaphane et de l'hydrophane ; par M. Ebelmen (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 502 et 527).

Quand on expose à l'action prolongée d'une atmosphère humide l'un des deux éthers siliciques découverts par M. Ebelmen (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 272), on remarque que le liquide finit par se solidifier en une masse transparente. Ce produit, très-tendre et très-fragile dans les premiers jours qui suivent la solidification, se contracte de plus en plus sous l'influence de l'air humide, tout en restant diaphane. Il faut deux ou trois mois, en opérant sur 5 à 6 grammes d'éther, pour que la perte de poids de la substance cesse, et que son mouvement moléculaire soit terminé. La substance, ainsi préparée, est dure ; elle raie faiblement le verre ; elle possède beaucoup de cohésion ; son éclat, sa cassure et sa transparence sont tout à fait comparables à ceux du cristal de roche le plus limpide ; sa densité est de 1,77. C'est un hydrate qui contient deux fois plus d'oxygène dans la silice que dans l'eau, et dont la formule est :

$$(SiO)^2\ HO,$$

ou bien, d'après la notation ordinaire :

$$2SiO^3 + 3HO.$$

Une condition essentielle à réaliser, pour que le produit ne se fendille pas pendant la contraction, est de ne laisser entrer l'air humide que par une ouverture d'un petit diamètre.

En apportant une légère modification au procédé de préparation de l'hydrate silicique, M. Ebelmen a obtenu, au lieu d'un produit diaphane, une substance opaque qui devient tout à fait transparente quand on la met dans l'eau, en un mot, une véritable *hydrophane*.

Il suffit, pour cela, que l'éther silicique employé retienne un peu de chlorure de silicium, et c'est ce qui arrive lorsque l'alcool n'a pas été mis en excès dans la préparation de l'éther. En exposant cet éther encore un peu acide à l'action de l'air humide, on obtient une masse solide transparente d'abord, mais qui finit par s'opacifier après quelques semaines d'exposition à l'air. Cette matière est d'autant moins translucide que le chlorure de silicium se trouvait dans l'éther en plus forte proportion ; mais elle devient toujours complétement transparente dans l'eau.

Une très-faible proportion de substances étrangères suffit, du reste, pour modifier la translucidité et l'aspect de l'hydrate silicique. Ainsi, un petit flacon contenant de l'éther silicique ayant été bouché, par mégarde, avec un bouchon de liége qui avait servi déjà à un flacon plein de créosote, l'éther, en se coagulant sous l'action de l'air humide, a donné de la silice un peu jaunâtre, et translucide seulement comme de la calcédoine. Le produit ainsi obtenu n'était pas hydrophane.

175.—Analyse de la dolérite et de la demi-opale; par M. F. Whrightson (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 356).

Dolérite desséchée à 100°.

Composition pour 100 parties.

Silice	53,12
Oxyde ferreux	17,65
Alumine	6,14
Acide sulfurique	0,86
Chaux	9,89
Magnésie	6,66
Potasse	1,83
Soude	1,33
Eau	1,93
Perte	0,59
	100,00

Demi-opale de Schiffenberg, près de Giessen.

Silice	90,20
Eau	2,73
Oxyde ferreux	4,11
Alumine	1,86
Magnésie	0,86
Potasse	0,80
Soude	0,90
Acide sulfurique	0,31
	101,77

176. — Analyse du diaspore de Sibéric ; par M. Damour (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 322).

On sait que *le diaspore*, qui est un hydrate d'alumine, est inattaquable par tous les acides ; l'acide sulfurique concentré et bouillant ne lui enlève pas la plus légère proportion d'eau, et son éclat n'en est pas même altéré. Cette propriété singulière d'un hydrate avait conduit les minéralogistes qui se sont occupés du diaspore à en faire l'attaque par le carbonate de soude ; M. Damour, ayant remarqué que le diaspore fortement calciné devient soluble dans les acides, s'est servi de cette méthode pour en faire l'analyse ; les éléments qu'il a obtenus sont :

		Oxygène.	Rapport.
Eau	14,90	13,24	1
Alumine	79,91	37,32	3
Matière inattaquée	5,80		
	100,61		

Ils concordent presque exactement avec la composition qui résulte des analyses de M. Berzelius et de M. Dufrénoy, et conduisent à la même formule.

177. — Sur la sillimanite ; par M. T. Thomson (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 536).

M. Thomas Thomson a examiné de nouveau la sillimanite dans laquelle on avait précédemment indiqué la présence d'une grande quantité de zircone, 18,5 pour 100. Il n'a pu y découvrir la moindre trace de ce principe.

Il n'a trouvé dans la sillimanite, ainsi que dans la bucholzite et la fibrolite que de l'alumine, de la silice et du protoxyde de fer.

Il propose de réunir ces trois espèces en une seule et de les rattacher, aux silicates d'alumine.

M. Thomson les caractérise de la manière suivante : les cristaux sont de longs prismes obliques, d'un gris bigarré ; leur texture est feuilletée, quelquefois fibreuse, et leur éclat vitreux. Dureté = 5,0 à peu près celle du phosphate de chaux. La densité des cristaux, très-purs, a varié de 3,200 à 3,357.

Résultats de l'analyse.

Silice	45,65
Alumine	49,50
Protoxyde de fer	4,10
	99,25

178. — Analyse du Sonnenstein ; par M. Scheerer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIV, p. 153).

Le Sonnenstein, appelé aussi *feldspath aventurin*, ne s'était rencontré qu'aux environs d'Archangel, et surtout dans l'île de Cedlovatoi. Plus tard, on l'a trouvé dans l'île de Ceylan et dans d'autres localités. Ce minéral présente un éclat éblouissant lorsqu'il vient à être frappé des rayons directs du soleil. De là son nom de *Sonnenstein* (pierre du soleil). M. Scheerer croit que ce phénomène lumineux est dû, non pas à des lamelles de cuivre, mais à de petits cristaux de pyrite de fer. La densité du sonnenstein est 2,656 ; sa dureté est celle du feldspath. Il est tantôt blanc, tantôt rouge.

Sa composition est :

Silice	61,30
Alumine	23,77
Oxyde de fer	0,36
Chaux	4,78
Soude	8,50
Potasse	1,29
	100,00

Cette analyse montre que le sonnenstein est un oligoclase.

179. — Sur la smélite, nouveau minéral ; par M. Glocker (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 39).

Propriétés physiques. — Cassure conchoïde ; dureté intermédiaire à celle du gypse et du talc. Poids spécifique 2,168. Couleur d'un blanc grisâtre, avec une nuance bleuâtre ; opaque. La smélite appartient à la classe des stéatites ; son nom vient de σμήλη, savon.

M. Glocker en a donné la caractéristique minéralogique, et M. Oswald en a fait l'analyse chimique, dont le résultat est :

Acide silicique ...	0,500
Alumine	0,320
Eau	0,130
Soude	0,021
Peroxyde de fer..	0,020
Chaux	traces.
Acide sulfurique..	traces.
Magnésie	traces.
Perte	0,009
	1,000

Ce minéral se montre dans un gisement de porphyre trachytique dans la contrée de Telkibanya, en Hongrie.

180. — Analyses du spath chloritique (chloritoïde) (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 454).

MM. Erdmann et Gerathewohl ont analysé le spath chloritique. Voici les résultats auxquels ils sont arrivés chacun de son côté :

	Gerathewohl.	Erdmann.
Silice	24,40	24,93
Protoxyde de fer...	30,29	30,05
Alumine	45,17	45,02
	99,86	100,00

181. — Sur un silicate d'alumine et de potasse hydraté d'une composition nouvelle; par M. A. Delesse (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 248).

Dans la plupart des collections de minéralogie, on trouve du disthène de Pontivy qui est cristallisé en gros prismes bleu de ciel, ayant souvent plus de 1 décimètre de longueur et environ 1 centimètre de largeur; les intervalles laissés entre les cristaux de disthène sont remplis par une substance blanche, nacrée, lamelleuse, qui s'engage dans les faces clivables des prismes de disthène, de telle

sorte qu'il serait quelquefois très-difficile de déterminer avec précision la limite des deux minéraux.

Comme cette substance ne ressemble à aucune autre décrite jusqu'ici, M. Delesse en a entrepris l'étude.

En fragments, la substance est d'un blanc jaunâtre, fortement translucide; elle se laisse couper au couteau; elle est formée par l'agglomération d'une multitude de petites lamelles qui indiquent une structure radiée; ces lamelles sont parfaitement transparentes, mais on ne peut y reconnaître aucune forme cristalline.

Elle a peu de cohésion, mais il est très-difficile de la réduire en poudre fine. Pulvérisée, elle présente des paillettes d'un blanc d'argent éclatant avec les reflets de la nacre de perle; elle est douce au toucher, sans être onctueuse comme le talc.

Sa dureté est plus grande que celle du talc, car elle le raie, mais elle est moindre que celle de la chaux fluatée.

Sa densité, prise avec soin, en opérant sur de la matière bien pure, et en faisant dégager l'air sous la pompe d'une machine pneumatique, a été trouvée de 2, 792.

En opérant sur des parties moins pures, on a obtenu des nombres qui varient entre 2, 74 et 2, 82.

Dans le tube fermé, la substance, chauffée préalablement à 100°, donne de l'eau; desséchée sur l'acide sulfurique et dans le vide, elle ne perd que quelques millièmes de son poids, et elle retient toujours son eau; cette eau est donc bien à l'état de combinaison; sur le platine elle se gonfle et devient d'un blanc de lait.

Chauffée plus fortement, elle s'agglutine, puis elle fond, mais difficilement, en un émail blanc; elle est phosphorescente et répand une lumière éclatante.

Avec le nitrate de cobalt, elle prend une couleur bleue assez pure quand elle est chauffée fortement.

Avec le borax, elle se dissout facilement et d'une manière complète; on a une faible coloration due au fer.

Avec le sel de phosphore, on a une perle cristalline incolore; la dissolution est bien complète et il ne reste pas de squelette de silice.

Avec le carbonate de soude, la matière est attaquée avec effervescence; on a des squelettes d'alumine qui tournoient dans la perle sans qu'il soit possible de les dissoudre par l'addition d'une nouvelle quantité de carbonate de soude.

Sur la feuille de platine on reconnaît qu'il n'y a pas de manganèse.

La substance est inattaquable par l'acide chlorhydrique ou par l'eau régale ; mais quand elle a été porphyrisée avec soin, en la faisant bouillir avec l'acide sulfurique concentré, on peut la décomposer d'une manière complète ; la silice reste à l'état grenu et conserve la forme qu'avaient les paillettes. Après la calcination, elle n'est plus attaquable par les acides.

L'analyse qualitative de la substance a appris qu'elle contient de la silice, de l'alumine, un peu de fer et de manganèse, qui ne paraissent pas être à l'état de combinaison, de la potasse et de l'eau ; on n'y a pas reconnu de soude, ce qu'il était bon de constater, car, le plus souvent, les deux alcalis sont réunis dans les deux minéraux. Comme elle présente certains caractères du mica, M. Delesse y a recherché le fluor, mais il n'en a pas trouvé.

Dans le dosage de l'eau on a reconnu que la substance a besoin d'être chauffée assez fortement pour perdre toute son eau ; quand elle n'en a perdu qu'une partie, si on la met de nouveau, pendant quelques jours, en digestion dans de l'eau, puis qu'on la laisse sécher à l'air libre, on trouve qu'elle a repris ce qui lui manquait ; elle a exactement la quantité d'eau qui entre dans sa composition.

Il n'en est pas de même quand, au lieu de la chauffer seulement au rouge sombre, on lui donne un coup de feu, elle a perdu toute son eau et elle ne la reprend plus.

Ce fait de la régénération du minéral, lorsqu'on le met dans l'eau, après une légère calcination, est assez important ; il démontre d'abord très-bien que l'eau y entre en proportion définie et qu'elle constitue un composé ayant une assez grande stabilité. En outre, au point de vue géologique, il fait voir qu'il serait possible que des substances minérales, ayant éprouvé l'action du feu, ou peut-être même ayant été formées par voie ignée, prissent de l'eau de combinaison postérieurement à leur formation.

Pour l'analyse quantitative, on a opéré d'abord sur 2 grammes qui ont été attaqués par le carbonate de soude ; puis, sur $1^{gr},5$, qui a été décomposé par le nitrate de baryte au creuset d'argent. On a obtenu ainsi les résultats qui suivent :

	Carbonate de soude.	Nitrate de baryte.	Moyenne des deux analyses.	Oxygène.	Rapports.
Silice.	44,95	45,48	45,22	23,49	12
Alumine.	37,50	38,20	37,85	17,68	9
Oxyde de fer et de manganèse. . . .	Traces.	»	»	»	»
Potasse	»	11,20	11,20	1,90	1
Eau.	5,26	5,24	5,25	4,66	2
		100,12	99,52		

Les analyses qui précèdent font voir que la composition de la substance est soumise à des lois très-simples. D'abord la quantité d'oxygène de la silice est égale à celle de toutes les bases, en y comprenant l'eau.

Si l'on représente par 1 l'oxygène des bases à 1 atome, celui de l'alumine sera représenté par 3, et celui de la silice par 4 ; ce qui donne pour formule minéralogique générale :

$$Si^4Al^3R'.$$

De plus, comme l'oxygène de la potasse est à celui de l'eau dans le rapport de 1 à 2, la formule qui conviendrait à la substance est

$$4SiO^3 + 3Al^2O^3 + KO + 2HO.$$

M. Delesse fait observer qu'on peut grouper les éléments de manière à représenter les substances par une combinaison de feldspath orthose.

$$3SiO^3, Al^2O^3 + SiO^3, KO.$$

Avec deux molécules de diaspore :

$$2(Al^2O^3, HO).$$

L'auteur termine en discutant quelques rapports de constitution qui existent entre ce minéral et *la nacrite* qui formerait comme une de ses variétés. Les analyses de la nacrite sont anciennes, et devraient être reprises pour établir ce rapprochement d'une manière définitive.

182. — Sur la composition de l'hercinite ; par M. Quadrat (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 357).

Ce minéral a été découvert par M. Zippe, qui l'a décrit en 1839. Il se rencontre en grande quantité près des villages de Natschetin et Hoslau, au pied oriental des montagnes de la Bohême.

Sa texture est granuleuse; sa cassure conchoïde; il est de couleur noire; sa poudre est d'un vert foncé; il est opaque et friable. Dureté 7,5 à 8,0; poids spécifique 3,91 à 3,95.

Composition en 100 parties :

Alumine	61,17	.....	61,47
Oxyde ferreux	35,67	.....	35,37
Magnésie	2,92		

L'oxygène de l'alumine est à celui du protoxyde de fer comme 3 : 1. On peut donc considérer l'hercinite comme un aluminate de protoxyde de fer contenant une petite quantité de magnésie isomorphe. Sa formule peut se représenter par :

$$Al^2O^3 + FeO.$$

183. Sur la présence de l'acide phosphorique dans les roches et les minéraux ; par M. William Sullivan (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVII, p. 161). — **Même sujet ;** par M. R. Thomson (*ibid.*, 3e série, vol. XXVII, p. 310).

M. Sullivan applique une méthode nouvelle à la recherche de l'acide phosphorique, dans les minerais qui renferment beaucoup d'alumine, de chaux et de fer. La présence de ces dernières substances apporte des obstacles particuliers à la recherche de l'acide phosphorique, lorsqu'on procède par la méthode généralement adoptée.

Lorsque la substance est calcaire, on en prend 4 onces environ que l'on divise en petits morceaux et que l'on calcine au rouge blanc pendant trois ou quatre heures; on traite la masse par l'eau, si l'on veut doser la potasse ou la soude; le résidu est alors traité par l'acide hydrochlorique concentré. Le produit est ensuite évaporé à siccité; on humecte de nouveau, avec de l'acide hydrochlorique; on lave, et de cette manière on se débarrasse de la silice. La liqueur filtrée est traitée par l'ammoniaque; le précipité qui se forme est recueilli, lavé, et redissous dans l'acide hydrochlorique. Si le minerai ne

contient pas de fer ou n'en contient que peu, on ajoute quelques gouttes de perchlorure de fer à la solution, et enfin un excès d'acétate de potasse. L'acide phosphorique, si faible que soit sa proportion, forme un précipité d'abord d'un brun clair, mais qui se fonce en couleur et se rassemble. C'est du phosphate de fer tout à fait insoluble dans l'acétate de potasse. Quand le précipité n'est pas immédiat, ce qui a lieu si l'acide phosphorique est en très-petite quantité, on laisse reposer, et le dépôt se fait après douze ou vingt-quatre heures.

En redissolvant ce phosphate de fer, on obtient par le sulfate de magnésie ammoniacal et le nitrate d'argent les caractères propres à l'acide phosphorique.

Si le minerai contient peu de chaux, il serait nécessaire de le fondre préalablement avec un mélange de carbonate de potasse et de soude.

A l'aide de cette méthode, M. Sullivan a constaté que l'acide phosphorique existe dans plusieurs variétés de pierre calcaire, dans des argiles schisteuses, des granites, et un très-grand nombre de roches.

Le tincal ou borax natif des Indes a présenté des quantités d'acide phosphorique qui ont pu être dosées : 2,13 pour cent.

M. R. Thomson a, de son côté, recherché la présence de l'acide phosphorique dans un grand nombre de roches des terrains primitifs et de pierres calcaires, et l'a constatée aussi bien que M. Sullivan ; il en donne les proportions pour plusieurs de ces substances.

184. — Sur la prétendue existence de l'acide phosphorique dans les roches d'origine ignée; par M. Kersten (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 366).

M. Fownes ayant avancé que les roches, d'origine ignée, renferment des quantités notables d'acide phosphorique (*Annuaire de Chimie*, 1845, page 197), M. Kersten a examiné les roches suivantes :

1° Terre à porcelaine de Saxe;
2° Terre à porcelaine de Bayonne ;
3° Lave vésiculaire grise de Niedermenning sur le Rhin;
4° Trachyte blanche de Drachenfels;

5° Basalte de la Hesse;

6° Trass du Vésuve.

mais il n'a pu constater dans ces minéraux aucune trace d'acide phosphorique.

M. Elsner n'en a pas trouvé davantage dans plusieurs roches, où il a cherché à en constater la présence; il cite, pour ses résultats négatifs, le trass du lac de Lach, la lave du Vésuve, et le basalte de Siegen (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 315).

185. — Recherches sur quelques phosphates naturels et artificiels; par M. C. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIV, p. 251 et 405).

M. Rammelsberg s'est proposé de reprendre l'analyse de plusieurs phosphates naturels, dans lesquels le dosage du phosphore présente des difficultés particulières; ce sont des minéraux assez rares, tels que l'Amblygonite, la Lazulite et la Wagnérite, dont il se trouvait possesseur.

Il a plusieurs fois rapproché l'étude des produits naturels de l'analyse des phosphates artificiels qui offraient de l'analogie. Ce travail a pris de la sorte une assez grande extension.

Wagnérite ou *pleuroclase*. — On doit à Fuchs une analyse que M. Rammelsberg rappelle. L'échantillon employé par ce dernier était composé de gros cristaux rougeâtres, opaques, mêlés de petits cristaux transparents, d'une couleur jaune; ils étaient incrustés dans une pâte verte, argileuse.

Le poids spécifique indiqué par Fuchs est de 3,13. M. Rammelsberg a trouvé 3,068, pour les cristaux transparents, et 2,985 pour la partie opaque, à 14 degrés.

Le minerai fut soumis à plusieurs méthodes de traitement qui consistaient dans l'emploi, 1° de l'acide sulfurique auquel succédait le carbonate de soude; 2° de l'acide sulfurique avec calcination; 3° d'un mélange de carbonate de soude et de potasse caustique.

Les résultats ainsi obtenus conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Silice	.....	.....	2,68
Acide phosphorique	41,89	40,23	39,56
Magnésie	42,04	38,49	45,07
Chaux	1,65	4,40	2,32
			89,63

		Report...	89,63
Protoxyde de fer.....	2,72	3,31	4,47
Alumine.....	0,55	0,96	...
Fluor.....	... .	... .	9,12
			103,22

La silice doit être déduite ; elle appartient au quartz inséparable de la Wagnérite. Il faut en dire autant de l'alumine et de quelques traces de chaux et de magnésie. Cette déduction faite, la composition se trouve réduite à :

Acide phosphorique....	40,61
Magnésie	46,27
Protoxyde de fer.....	4,59
Chaux	2,38
Fluor	9,36
	103,21

Ces résultats ne diffèrent de ceux qui ont été obtenus par Fuchs que sous le rapport du fluor.

En les disposant en formule, on trouve qu'ils peuvent se représenter par :

$$MgFl + PhO^5, 3MgO.$$

Cette composition avait déjà été indiquée par M. Kobell, comme la plus probable.

M. Rammelsberg fait remarquer qu'il est également difficile de doser le fluor et de déterminer à quel degré de combinaison il existe.

La Wagnérite était accompagnée de parties opaques, rougeâtres, désorganisées, qui semblaient indiquer un commencement de transformation. Ces parties soumises à l'analyse ont donné la composition suivante :

Silice	93,81
Acide phosphorique	1,87
Argile..... } Peroxyde de fer..... }	1,41
Chaux.....	2,58
Magnésie.....	1,49
	101,16

Phosphate de magnésie artificiel. — D'après M. Graham, le phos-

phate de magnésie obtenu par le mélange du sulfate de magnésie et du phosphate de soude en solution étendue renferme 15 équivalents d'eau, dont 8 se séparent à 100 degrés.

Le précipité gélatineux, formé dans les mêmes dissolutions à l'état de concentration, diffère du sel de M. Graham par une moindre quantité d'eau ; lavé et desséché sur l'acide sulfurique, ce précipité gélatineux perdit $0^{gr},113$ pour $1^{gr},558$. Calciné, il perdit encore $0^{gr},451$. Total $0^{gr},567$. Ce qui fait une perte de 36,2 pour 100.

Ce sel renferme toujours $2MgO, + PhO^5$, et sa perte serait de 35,85, en supposant qu'il abandonnât 7 équivalents d'eau. Il offre ainsi la composition du sel cristallisé et desséché à 100 degrés.

En laissant reposer la liqueur qui avait formé le premier sel, il s'est produit du phosphate à 15 équivalents d'eau.

$$PhO^5, 2MgO + 15HO.$$

En chauffant la liqueur surnageante, elle se trouble et forme un dépôt qui consiste en phosphate de magnésie tribasique.

Riffault avait assuré déjà que le phosphate bibasique se décompose par l'eau en phosphate acide et en phosphate basique. M. Rammelsberg a constaté l'existence du phosphate basique, qui a pour formule : $PhO^5, 3MgO, 5HO$; mais il lui est impossible de séparer aucun produit cristallin des eaux mères devenues très-acides ; elles renfermaient néanmoins des traces de magnésie.

Lazulite et Spath bleu. — Après avoir rappelé les faits qui sont relatifs aux phosphates de magnésie artificiels, M. Rammelsberg passe à l'analyse de la Lazulite et du Spath bleu.

Fuchs et Brandes en ont déjà donné la composition.

Le poids spécifique a été aussi déterminé par les mêmes chimistes, et avant eux par Klaproth.

La présence de l'alumine apporte des difficultés analytiques très-grandes, qui n'ont point permis à M. Rammelsberg d'obtenir une concordance parfaite dans les résultats.

La méthode employée fut celle qui s'applique à l'analyse des silicates.

La Lazulite a donné les nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Acide silicique.	0,53	4,44	4,44	1,76	8,04
Acide phosphorique. .	42,19	41,58	44,91	40,60 (46,1)	43,26 (49,8)
Alumine	29,42	31,63	26,39	32,10	24,76
	72,14	77,65	75,74	74,46	76,06

Reports.	72,14	77,65	75,74	74,46	76,06
Magnésie	10,61	8,60	10,69	9,37	9,81
Protoxyde de fer	10,55	6,69	6,18	9,37	7,21
Chaux	1,11	1,38	2,03	0,77	1,11
Eau	5,59	5,68	5,36	6,03	5,81
	100	100	100	100	100

Le Spath bleu a fourni :

	I.	II.	III.
Silice	6,64	6,64	12,56
Acide phosphorique	38,05 (43,05)	44,21	40,12 (42,77)
Alumine	33,93	28,05	24,12
Magnésie	12,04	11,39	10,67
Protoxyde de fer	1,54	1,77	2,56
Chaux	1,32	1,54	4,67
Eau	6,48	6,40	5,30
	100	100	100

Là encore, l'acide silicique est étranger à la constitution et doit être retranché.

Déduction faite de ces principes, on arrive à représenter la Lazulite par

$$2(PHO^5, 3MgO) + 3PhO^5 + 4Al^2O^3 + 6HO.$$

La chaux et le protoxyde de fer sont complémentaires de la magnésie.

Le Spath bleu ne diffère de la Lazulite qu'en ce qu'il contient une plus forte proportion de protoxyde de fer substitué à la magnésie. Sa coloration est d'ailleurs plus prononcée.

Amblygonite. — Cette substance est rare : elle a été déjà examinée par M. Berzelius et quelques autres chimistes; le dosage de ses principes est très-difficile.

Il faut, en effet, séparer l'acide phosphorique de l'alumine, doser le fluor, et le minerai se trouve en outre réunir la potasse, la soude et la lithine.

Le fluor a été dosé par la méthode de M. Wöhler; la meilleure pour le cas présent.

La moyenne de cinq analyses a fourni les nombres suivants :

Acide phosphorique	48,00
Alumine	30,69
	78,69

Report...	78,69
Lithine.....	5,21
Soude.....	4,51
Fluor.....	8,11
Aluminium.....	2,97
Lithium.....	0,50
Sodium.....	0,72
	100,71

Ce qui conduit à exprimer la composition par

$$3PhO^5 + 5RO + 3PhO^5 + 5Al^2O^3 + (RF + Al^2Fl^3).$$

R représente le lithium et le sodium, ainsi que le potassium qui n'a pas été déterminé.

Phosphate d'alumine et de lithine. — M. Rammelsberg indique à la suite de l'amblygonite la composition du phosphate double d'alumine et de lithine.

Lorsqu'on a précipité l'alun par le phosphate de soude, on obtient un produit insoluble qui, redissous dans la potasse, est précipité par le chlorure de lithium.

C'est une poudre blanche, insoluble, perdant, par la chaleur, une grande quantité d'eau. Son analyse permet de représenter ce sel par

$$2(PhO^5, 3LiO) + PhO^5, 6Al^2O^3 + 30HO.$$

Phosphates d'alumine artificiels. — En mêlant une solution d'alun avec le phosphate de soude ordinaire jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité, on remarque que le liquide filtré devient fortement acide, bien qu'il contienne un excès du précipitant alcalin. Ce liquide renferme beaucoup d'acide phosphorique, tandis qu'il est tout à fait exempt d'alumine. Il en résulte que le précipité doit être basique, ainsi qu'on l'observe avec un sel d'argent, qui fournit PhO^5, 3 AgO en partant de PhO^5, 2 NaO, HO.

Le phosphate aluminique est gélatineux : il doit être lavé avec soin; desséché ensuite à l'air, il présente l'aspect d'une poudre blanche hygroscopique.

Les proportions d'alumine et d'acide phosphorique doivent être représentées par PhO^5, Al^2O^3. Elles ont été déterminées par la méthode de M. Berzelius, qui décompose le phosphate au moyen d'un mé-

lange de carbonate alcalin et d'acide silicique. L'alumine est ensuite dissoute dans le sulfate acide de potasse.

Quant à la quantité d'eau, elle s'est trouvée de 39,17 pour 100, à la suite d'une dessiccation dans l'air, ce qui est encore en rapport avec

$$PhO^5, Al^2O^3, 9HO.$$

La dessiccation dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, réduit les proportions d'eau à 30 ou à 33 pour 100, et le nombre des équivalents d'eau semble alors varier entre 6, 7 et 8.

Phosphate aluminique basique. — Le sel précédent a été dissous dans l'acide hydrochlorique et précipité par l'ammoniaque. Ce phosphate est très-gélatineux et difficile à laver.

Sa composition s'exprime par $3PhO^5, 4Al^2O^3, 18HO$, lorsqu'il a été desséché dans l'air sec. Chauffé à 100°, il perd 3 équivalents d'eau et devient $3Pho^5, 4Al^2O^3, 15HO$.

M. Rammelsberg a remarqué que le phosphate d'alumine, mis en digestion avec le carbonate de soude, n'abandonne pas son acide comme Vauquelin l'avait pensé.

Vivianite. — Ce minerai qui consiste en un phosphate de fer cristallisé, appelé encore *fer bleu*, et plusieurs fois analysé, n'a pas donné jusqu'ici des nombres qui concordent entre eux.

M. Rammelsberg a analysé d'abord une Vivianite cristallisée en aiguilles, provenant de Mulica-Hills, dans le New-Jersey, puis une autre Vivianite, variété cristalline de Bodenmaïs.

Vivianite de New-Jersey. Densité, 2, 58 à 15°.

	I.	II.
Acide phosphorique ...	28,40	...
Protoxyde de fer.....	33,91	33,98
Peroxyde de fer.....	12,06	12,06
Eau.	... .	27,49

Vivianite de Bodenmaïs :

Acide phosphorique..	29,01
Protoxyde de fer	35,65
Peroxyde de fer.....	11,60

Ces nombres conduisent à la formule

$$6(PhO^5, 3FeO, 8HO) + (2PhO^5, 3Fe^2O^3, 8HO).$$

L'auteur est disposé à considérer la formule précédente comme exprimant un produit de décomposition qui se rattacherait à une formule primitive PhO^5, 3FeO, 8HO. Ce dernier phosphate serait isomorphe avec l'arséniate de cobalt naturel qui renferme AsO^5, 3CoO, 8HO.

Phosphate ferroso-ferrique. — En précipitant les sels de protoxyde de fer par du phosphate de soude (PhO^5, 2NaO, HO) on obtient un précipité blanc, qui bleuit à l'air. Lorsqu'on prend 2 équivalents de sulfate de protoxyde de fer cristallisé, pour un équivalent de phosphate de soude, on obtient un liquide qui, séparé du précipité, est incolore et d'une forte *réaction acide*, quoique le sel de fer soit faiblement acide, et le sel de soude très-fortement alcalin.

Ce mode d'action montre que le précipité ne peut pas être comme on l'a cru jusqu'ici, PhO^5, 2FeO, il est en effet PhO^5,3FeO.

Le précipité bleuit rapidement à l'air; desséché à l'air, il présente l'aspect d'une poudre bleue qui se laisse représenter à l'analyse par :

$$2(PhO^5, 3FeO, 8HO) + (2PhO^5, 3Fe^2O^3, 8HO).$$

Ce composé artificiel ne se distingue de la Vivianite qu'en ce que cette dernière substance, pour la même quantité de sel de peroxyde, contient trois fois autant de protoxyde. Calcinés modérément dans l'hydrogène, ils ne donnent l'un et l'autre que du phosphate de protoxyde de fer.

Phosphate de peroxyde de fer. — Les propriétés de ce sel sont connues, mais on n'en a pas encore fixé la composition. Lorsqu'on précipite le sulfate de peroxyde de fer ammoniacal neutre par le phosphate de soude, on remarque que le liquide a une réaction acide, bien que le phosphate de soude s'y trouve en excès, d'où il résulte que le précipité ne peut pas correspondre au phosphate sodique et se représente par $3PhO^5 + 2Fe^2O^3$. C'est en effet ce que l'analyse a démontré.

Le précipité qui est très-hygroscopique fut desséché sur l'acide sulfurique. Sa composition correspond ainsi à PhO^5, Fe^2O^3, 4HO. Néanmoins la proportion d'eau laisse quelques doutes.

Phosphate de peroxyde de fer basique. — Par l'action des alcalis,

on enlève au phosphate de peroxyde de fer une partie de l'acide, et il se produit deux sels basiques.

A. En dissolvant le sel dans une quantité d'acide chlorhydrique aussi petite que possible, en saturant la liqueur par l'ammoniaque, et en chauffant le tout quelque temps, on obtient un sel basique d'un *brun clair*, gélatineux, et présentant, à l'état sec, l'aspect d'une poudre colorée.

Les nombres de composition conduisent à la formule :

$$2PhO^5, 3Fe^2O^3, 16HO.$$

Ainsi, par l'action de l'ammoniaque, on a enlevé au sel précédent un tiers de l'acide.

B. En faisant digérer le sel précédent A avec une lessive de potasse étendue, on obtient un sel basique qui se trouve contenir

Acide phosphorique..	5,71
Peroxyde de fer	94,29
	100,00

$$PhO^5, 15Fe^2O^3.$$

La composition calculée donnerait les nombres :

Acide phosphorique..	5,68
Peroxyde de fer	94,32
	100,00

Phosphate de chaux. — Une liqueur acide contenant de la soude et de l'acide phosphorique fut précipitée par un mélange de chlorure de calcium et d'ammoniaque.

Le précipité a présenté une composition constante qui s'exprime par PhO , 3CaO.

Lorsque ce sel est desséché à l'air, il contient 2 équivalents d'eau PhO^5, 3CaO, 2HO.

Malgré cette composition constante, on ne parvient pas sans peine à doser exactement l'acide phosphorique, à cause de la solubilité du sel calcique dans les liqueurs ammoniacales.

On obtient un résultat différent lorsqu'on précipite une solution de

pyrophosphate sodique PhO^5, 2NaO par un mélange de chlorure de calcium et d'ammoniaque. Le précipité est alors

$$PhO^5, 2CaO.$$

M. Berzelius avait depuis longtemps montré que ce dernier phosphate se produit aussi lorsqu'on ajoute goutte à goutte le sel de soude au chlorure de calcium. En procédant d'une manière inverse et en continuant la précipitation tant que la liqueur est alcaline, on obtient $3PhO^5, 8CaO = 2(PhO^5, 3CaO) + PhO^5, 2CaO$.

M. Berzelius a confirmé ces faits par des expériences récentes (1).

PhO^5, 2CaO est cristallisé ; les deux sels basiques sont gélatineux ; PhO^5, 3CaO est aussi gélatineux que le précipité de fluorure de calcium.

186. — Sur un fer phosphaté bleu (*Institut*, n° 592, p. 164).

MM. Dieffenbach et Hooker ont découvert un gisement de fer phosphaté bleu.

Ce minéral renferme :

Phosphate de fer...	62,80
Silice	5,20
Matière organique..	2,80
Eau.....	28,40
	99,20

Ce phosphate de fer bleu se trouve dans un terrain marneux, au bord de la rivière Urenni, près des îles du Pain-de-Sucre (régions antarctiques). Les naturels usent de ce minerai comme couleur ; il a la forme de rognons arrondis bleus qui sont lavés avant d'être employés.

187. — Sur la phosphorite de l'Estramadure, par MM. Daubeny et Widdrington (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 116).

L'analyse de ce minerai lui assigne pour compositions en 100 parties :

Silice	1,70
Oxyde de fer	3,15
Fluorure de calcium.	14,00
Phosphate de chaux.	81,15
	100,00

(1) Voyez page 138 de ce volume.

188. — Analyse de quatre espèces d'arséniate de cuivre; par M. A. Damour (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 404).

M. Damour a exécuté un travail analytique sur quatre espèces d'arséniate de cuivre, qui ont été désignées par M. Beudant, sous les noms *d'olivénite, d'aphanèse, d'érinite* et de *liroconite.*

Olivénite (Cuivre arséniaté, prismatique, droit; olivenerz, cuivre arséniaté en octaèdre aigu). — Minéral cristallisant dans le système prismatique rhomboïdal droit; de couleur vert sombre; poussière vert olivâtre pâle; rayant la fluorine. Pesanteur spécifique égale à 4,378. Cassure vitreuse.

Chauffé dans le matras, il dégage un peu d'eau qui n'exerce pas d'action sur le papier de tournesol; il prend une teinte verte ressemblant à celle de l'oxyde de chrome. Si l'on élève davantage la température, il devient gris noirâtre.

Chauffé sur la pince de platine, il fond et cristallise par le refroidissement. Sur le charbon, il fond facilement, dégage une fumée arsenicale, et laisse un globule de cuivre malléable, rouge à la surface, grisâtre à l'intérieur.

Très-facilement soluble dans les acides, il se dissout aussi complétement, mais avec lenteur, dans l'ammoniaque caustique.

Pour analyser ce minerai, M. Damour le dissolvait à l'aide de l'acide hydrochlorique, évaporait à siccité, puis redissolvait dans l'eau acidulée : à l'aide du sulfite d'ammoniaque, il faisait passer l'arséniate à l'état d'arsénite, puis il ajoutait de l'hydrogène sulfuré, de manière à précipiter tout le cuivre et tout l'arsenic. Le sulfure ainsi obtenu était enfin traité par la méthode de M. H. Rose, qui consiste à diriger un courant de chlore sur les sulfures. Le cuivre était ensuite séparé du mélange d'arséniate et de chlorure par la potasse caustique.

Le reste de l'analyse, exécuté suivant les règles ordinaires, et décrit avec soin par M. Damour, donnait la proportion des différents principes contenus dans l'olivénite.

Les résultats numériques ont été les suivants :

		En 10000es.	Oxygène.		Rapp.
Acide arsénique....	0,2183	0,3487	0,1211	0,1403	5
Acide phosphorique.	0,0215	0,0343	0,0192		
	0,2398	0,3830			

Report...	0,2398	0,3830			
Oxyde de cuivre....	0,3560	0,5686	.....	0,1147	4
Eau	0,0233	0,0372	.....	0,0330	1
	0,6191	0,9888			

Ces résultats peuvent se représenter par :

$$Cu^4(AsPh)^5 + Aq = 4CuO + (AsO^5, PhO^5) + HO.$$

On peut admettre ici un phosphate bi-atomique composé des deux bases cupriques :

$$3CuO$$

et

$$CuO, HO,$$

on aurait ainsi :

$$(AsO^5, PhO^5) + 3CuO + CuO, HO.$$

Aphanèse de Cornwall (Cuivre arséniaté prismatique triangulaire ; cuivre arséniaté en prisme rhomboïdal oblique). — M. Damour n'a pu observer ce minéral que sous forme de petites aiguilles, ou en masses cristallines testacées, de couleur bleue très-foncée ; sa poussière est bleu verdâtre ; il raie le gypse et est rayé par le calcaire. Sa pesanteur spécifique est de 4,312.

Chauffé dans le matras, il dégage de l'eau et noircit. Exposé à la flamme du chalumeau, sur la pince de platine, il noircit, fond et cristallise par le refroidissement.

Sur le charbon, il fond facilement, dégage des vapeurs arsenicales, et laisse un globule de cuivre malléable, rouge à l'extérieur, grisâtre à l'intérieur.

Il est soluble dans les acides et dans l'ammoniaque caustique.

1gr,0190 ont donné :

		En 10000cs.	Oxygène.	Rapp.
Acide arsénique.....	0,2760	0,2708	0,1024	5
Acide phosphorique....	0,0153	0,0150		
Oxyde de cuivre	0,6400	0,6280	0,1267	6
Eau	0,0771	0,0757	0,0674	3
Peroxyde de fer.....	0,0050	0,0049		
	1,0134	0,9944		

Ces résultats s'expriment par la formule :

$$Cu^6(AsPh)^5\ Aq^3 = 6CuO + (\underline{AsPh})O^5 + 3HO.$$

Érinite de Cornwall (Cuivre arséniaté rhomboédrique ; Kupferglimmer ; Euchlor-glimmer). — Minéral cristallisant dans le système rhomboédrique, se présentant ordinairement en lames hexagonales transparentes, d'un beau vert d'émeraude. Poussière bleu pâle. Rayant le gypse ; rayé par le calcaire : pesanteur spécifique, 2,659 ; clivage parallèle à la base d'un prisme hexagonal.

Chauffé dans le matras, il pétille à la manière du diaspore et se divise en écailles excessivement légères. Ces écailles ont une teinte vert olive pâle ; par l'effet de la chaleur, le minéral laisse dégager beaucoup d'eau qui n'exerce aucune réaction sur le papier de tournesol. Il fond sur le charbon, en dégageant une odeur arsenicale, et laisse une scorie noirâtre qui enveloppe un grain de cuivre métallique.

Il est soluble dans les acides et dans l'ammoniaque, qui laisse néanmoins quelques flocons blancs de matière alumineuse.

0gr,6097 ont donné :

		En 10000es.	Oxygène.		Rapp.
Acide arsénique....	0,1180	0,1935	0,0672	0,0744	5
Acide phosphorique.	0,0079	0,0129	0,0072		
Oxyde de cuivre....	0,3227	0,5292	.....	0,1067	6
Eau.....	0,1460	0,2394	.....	0,2128	12
Alumine.....	0,0110	0,0180			
	0,6056	0,9930			

Une seconde analyse a fourni des nombres concordants. Ces résultats peuvent être reproduits par la formule :

$$Cu^6(AsPh)^5\,Aq^{12} = 6CuO(\underline{As, Ph})O^5 + 12HO.$$

L'alumine a retenu dans ces analyses une petite quantité d'acide phosphorique qui diminue la proportion de cet acide dans l'évaluation relative des principes.

Liroconite de Cornwall (Cuivre arséniaté en octaèdres obtus ; Linsenerz ; Lirokonmalachit). — Minéral cristallisant dans le système prismatique rhomboïdal droit ; de couleur bleu céleste, quelquefois bleu verdâtre. Poussière bleu pâle ; cassure inégale ; rayant le calcaire ; pesanteur spécifique, 2,964.

Chauffé dans le matras, ce minéral dégage beaucoup d'eau qui n'a pas d'action sur le papier de tournesol, puis verdit et devient incandescent. Après cette calcination, sa couleur passe au brun foncé.

Chauffé sur la pince de platine, il fond sur les bords seulement et communique à la flamme du chalumeau une belle couleur verte.

L'acide hydrochlorique dissout facilement la liroconite; l'ammoniaque la dissout aussi complétement, malgré la présence de l'alumine. Après la calcination cette dissolution n'a plus lieu.

1gr,0461 ont donné :

		En 10000es.	Oxygène.		Rapp.
Acide arsénique....	0,2325	0,2222	0,0771	0,0966	15
Acide phosphorique.	0,0365	0,0349	0,0195		
Oxyde de cuivre....	0,3890	0,3718	.....	0,0750	12
Alumine.....	0,1013	0,0968	.....	0,0452	6
Eau.....	0,2666	0,2549	.....	0,2265	32
	1,0259	0,9806			

Une seconde analyse a fourni des résultats analogues. La composition peut être représentée par

$$2Cu^6, 2(\underline{As, Ph})^5 + Al^6(\underline{As, Ph})^5 + 32Aq$$
$$= (2(CuO)^6, 2(\underline{As, Ph})O^5) + (2Al^2O^3\ (\underline{As, Ph})O^5) + 32HO.$$

189. — Nouvelles recherches sur les deux variétés de barytocalcite ; par MM. Descloizeaux et Delesse (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 425).

MM. Brooke et Children ont décrit les premiers, sous le nom de barytocalcite, un minéral d'Alston-Moor. Plus tard, M. Johnston a repris l'analyse de la même substance; et, après y avoir de nouveau constaté la présence de la baryte et de la chaux, il a trouvé la même composition dans un autre minéral de Fallowfield, en Northumberland. Ces deux minéraux sont de forme incompatible.

Après avoir décrit avec soin la forme cristalline de ces deux substances, et indiqué les procédés d'analyse qu'ils ont mis en usage, MM. Descloiseaux et Delesse résument ainsi les résultats de leurs analyses :

	Barytocalcite d'Alston-Moor. Prisme oblique.	Barytocalcite de Fallowfield. Prisme droit.
Carbonate de baryte.....	66,20	65,31
Carbonate de chaux	31,89	32,90
Carbonate de strontiane	...	1,10
Silice.....	0,27	0,20
Oxyde de manganèse	...	0,16
	98,36	99,67

Ces nombres conduisent à la formule :

$$CO^2, BaO + CO^2, CaO.$$

Ces deux barytocalcites offrent une résistance extraordinaire à l'action de la chaleur : la chaux même ne cède pas l'acide carbonique à la chaleur du fourneau ordinaire de calcination. Transformées en carbonates artificiels par voie de dissolution, elles cèdent alors facilement leur acide carbonique.

190. — Notices minéralogiques ; par M. Teschemacher (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXV, p. 230).

L'auteur de ces notices fournit quelques détails minéralogiques sur la pyrite, la bucholzite, la xénolite, les cristaux de galène, le pyrochlore, la pyrophillite et la vermiculite.

La glaubérite lui a présenté un fait intéressant que nous signalerons.

La glaubérite de Tarapaca, dans le Pérou, a été analysée par M. Hayes ; il a trouvé qu'elle contenait :

Acide sulfurique..	57,220
Soude.....	21,324
Chaux.....	20,680
Fer.....	0,444

Elle se présente sous forme de cristaux très-brillants, qui, traités par l'eau froide, abandonnent leur sulfate de soude sans subir aucune altération dans leur forme ; les arêtes sont aussi vives qu'auparavant, et la mesure des cristaux ne donne aucune différence après l'action de l'eau. L'examen microscopique montre les cristaux altérés sous un aspect assez rapproché de celui de l'albâtre. C'est, on le voit, un pseudomorphisme qui se produit presque instantanément.

Dans une expérience où M. Teschemacher a observé avec soin cette action de l'eau sur la glaubérite, il a pu enlever à 0gr,975 de substance, 0gr,422 de sulfate de soude anhydre.

191. — Sur un hydroborate de chaux naturel ; par M. Hayes (*Institut*, n° 583, p. 84).

Cet hydroborate de chaux, qui constituerait une nouvelle substance minérale, se présente sous forme de fibres entrelacées d'une

blancheur de neige. Il est associé à la glaubérite, au gypse et à un iodate de soude natif qui serait aussi une nouvelle substance minérale découverte par M. Hayes.

L'analyse a donné des résultats qui s'expriment en centièmes par :

Acide borique.....	46,11
Chaux.....	18,89
Eau.....	35,00
	100,00

ce qui conduit à la formule :

$$2BrO^3 + CaO + 6HO.$$

Ce minéral aurait été trouvé près de Iquique, dans l'Amérique méridionale.

192. — Moyen de distinguer le calcaire de la dolomite par la voie sèche; par M. Zehmen (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 317).

Un échantillon du minerai était pulvérisé aussi finement que possible, puis placé dans le creux d'une lame de platine, et chauffé à la lampe à alcool. On observait pour différence entre la poudre calcaire et la poudre de dolomite, que :

La *poudre calcaire* formait une masse cohérente, qui, en tombant de la lame de platine, ne se montrait pas tout à fait friable; en outre, la poudre avait de la tendance à adhérer au platine; tandis que :

La *poudre de dolomite* ne forme pas, après la calcination, une masse cohérente, et tombe en poudre friable; dans quelques dolomites il se manifestait de vives étincelles pendant la calcination, ce qui provenait probablement d'un dégagement d'acide carbonique entraînant des parcelles de magnésie.

193. — Sur le minerai de fer brun; par M. Yorke (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVII, p. 264).

Minerai de fer brun cristallisé de Restoomel, près de Lostwithiel. — La densité de ses cristaux est de 4,37, leur forme paraît dériver du prisme rhomboédrique droit.

Ce minerai contient en 100 parties :

Silice	0,28
Eau.....	10,07
	10,35

Report...	10,35
Oxyde de fer.....	89,55
Oxyde de manganèse.	0,10
	100,00

Ces nombres s'accordent très-bien avec la formule :

$$Fe^2O^3 + HO.$$

Trois échantillons du minerai de fer brun de différentes localités ont présenté la même composition.

Un minerai de Cornwall, en partie compacte, d'une densité de 3,98, a présenté la composition suivante :

Silice	2,42
Eau	14,28
Sesquioxyde de fer.....	82,16
Sesquioxyde de manganèse..	1,13
Alumine..... } Étain ..... }	traces.
	99,99

Ces nombres correspondent sensiblement à l'hydrate qui a pour formule :

$$2Fe^2O^3 + 3HO.$$

Le minerai fibreux de Wansiedel paraît être un mélange des deux hydrates précédents; il a pour composition :

Silice	1,46
Eau.....	12,42
Oxyde de fer.....	85,80
Oxyde de manganèse ...	1,30
	100,98

L'auteur s'est assuré que le peroxyde de fer que l'on obtient en traitant une solution bouillante de sulfate de peroxyde, par le carbonate de soude, correspond à l'hydrate $2Fe^2O^3 + 3HO$. Cet oxyde, d'un brun orange, avait été lavé à l'eau bouillante, puis desséché à 100 degrés; sa densité était de 3,77.

Chauffé dans un bain métallique vers 125 degrés, cet oxyde laisse dégager une partie de son eau : en élevant la température jusque vers 230 degrés, on obtient l'hydrate $Fe^2O^3 + HO$ qui peut perdre encore par la calcination 10 pour 100 d'eau.

Le sesquihydrate naturel de Cornwall, chauffé entre 190 et 230 degrés, s'est converti en protohydrate $Fe^2O^3 + HO$.

Le protohydrate naturel, chauffé jusqu'à 260 degrés, n'a perdu qu'une quantité d'eau insignifiante.

194. — Sur la parisite, nouveau minéral composé de cérium; par M. R. Bunsen (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 147).

Ce nouveau minéral a été découvert dernièrement dans les mines d'émeraude de la vallée de Musso, Nouvelle-Grenade, par M. J. J. Paris, possesseur de ces mines. M. Lavinio de Médici Spada a reconnu le premier, dans ce corps, une nouvelle espèce minérale, et lui a donné le nom de *parisite*. Il en possédait deux cristaux, dont l'un a fourni à M. Bunsen la matière du travail suivant :

La forme cristalline de la parisite appartient au système hexaédrique, et forme un dodécaèdre bi-pyramidal aigu, dont les angles latéraux sont de 120° 34′ et les angles à la base de 164° 58′, auxquels répond 1 : 0, 1524 pour le rapport des axes. Le cristal employé se composait d'un fragment de pyramide auquel manquait la pointe. L'inclinaison des faces n'a été mesurée que par réflexion. La longueur du fragment de cristal, dont les faces pyramidales avaient les mêmes dimensions et la même netteté, était d'environ 11 millimètres, le plus grand diamètre de la base en avait 15. Parallèlement à la surface horizontale se montre une disposition lamellaire d'une grande netteté. En outre, on remarque des surfaces de clivage très-incomplètes qui répondent aux faces de la pyramide. La dureté du cristal tient le milieu entre celle du spath fluor et celle de l'apatite. Son poids spécifique est 4,350. Sa couleur est jaune brunâtre tirant sur le rouge. Comme dans plusieurs blendes, la rayure est d'un blanc jaunâtre; la cassure d'un éclat vitreux; un brillant faiblement nacré se montre sur les surfaces de séparation. Le minerai est transparent en lames minces, en plus gros morceaux il est fortement translucide vers les angles. Les surfaces de clivage sont très-miroitantes, les surfaces pyramidales le sont faiblement : la cassure est légèrement conchoïde.

Chauffé dans un tube de verre, ce corps donne de l'acide carbonique et de l'eau, et devient alors brun de cannelle infusible au chalumeau et phosphorescent. Avec le borax, il donne une perle jaune qui se décolore par le refroidissement; il se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, bien que ce dernier détermine un dégagement gazeux.

Les recherches analytiques ont démontré que le nouveau minéral se compose d'acide carbonique, de fluor, d'oxygène, de cérium, de lanthane, de didyme et de calcium, avec une petite quantité d'eau et des traces impondérables d'yttria.

Une détermination directe de ces éléments, surtout du fluor et des oxydes de cérium, de lanthane et de didyme est compliquée de difficultés insurmontables; on manque de méthode précise pour séparer ces métaux sans perte, et la détermination du fluor par les méthodes usitées jusqu'à présent ne permet qu'une approximation. Enfin le cérium ne peut être dans le minéral, au même degré d'oxydation que dans le précipité où il existe à l'état d'oxydule.

M. Bunsen a cherché à tourner ces difficultés en se servant d'une méthode indirecte pour déterminer le fluor aussi bien que l'oxygène et les métaux qui accompagnent ordinairement le cérium. Il part de ce principe, qu'on peut établir le rapport des éléments d'une combinaison de cérium, d'oxygène, de fluor et de calcium, en transformant un poids donné de cette combinaison en un sulfate neutre anhydre; on dose ensuite la quantité d'acide sulfurique contenue dans le sulfate multiple.

Outre le cérium, la parisite contient encore du didyme et du lanthane, dont on doit déterminer l'équivalent mixte par une expérience directe. Quant au degré d'oxydation de ces métaux (cérium, etc.), il doit être rapporté à l'oxydule, car si l'on soumet à la chaleur un mélange de parisite réduite en poudre fine avec l'acide chlorhydrique, et une solution d'indigo, celle-ci n'est pas décolorée; tandis que la décoloration a lieu instantanément par l'addition de la plus petite quantité d'oxyde de cérium.

Les proportions d'eau et d'acide carbonique ne peuvent pas être déterminées par la quantité de ces corps, que la chaleur fait dégager, parce que l'oxydule de cérium contenu dans la combinaison se transforme en oxyde pendant la calcination. Aussi a-t-il fallu déterminer directement les proportions de ces éléments en se servant de l'appareil à analyse organique.

1° Le minéral ne pesant plus que 0gr,8579, avait fourni 0gr,2620 d'acide carbonique et 0gr,0266 d'eau, ce qui donne pour cent :

Acide carbonique.	23,510
Eau.....	2,387
Résidu.....	76,983
	102,880

2° Le résidu précédent du poids de 0gr,8507 fut à son tour mis au contact de l'acide sulfurique concentré et évaporé dans un creuset de platine, jusqu'à ce que le poids restât constant. Si on a le soin d'humecter de temps en temps avec de l'acide sulfurique la substance desséchée, et de ne pas élever la température au delà du point d'ébullition de l'acide sulfurique, on obtient un sulfate d'oxyde de cérium d'une composition constante. Les sulfates formés pesaient 1gr,4437, et ont donné 1gr,9152 de sulfate de baryte. Ainsi 100 parties du composé primitif, ou 74,37 de ce composé privé d'acide carbonique, ont donné 130,64 parties de sulfates, lesquelles renfermaient 59,57 d'acide sulfurique.

3° Avec 0gr,6799 du composé primitif soumis au même traitement, M. Bunsen a obtenu 0gr,8876 en sulfate et 1,1815 de sulfate de baryte. Ces nombres donnent, pour 100 parties du composé primitif ou pour 74,10 du composé privé d'eau et d'acide carbonique, 130,58 de sulfate de baryte et 59,74 d'acide sulfurique.

4° Le liquide au moyen duquel l'acide sulfurique a été déterminé dans le n° 3, fut débarrassé de l'excès de chlorure de baryum par l'acide sulfurique, et des oxydes de lanthane, de didyme et de cérium par l'ammoniaque. Le précipité fut dissous de nouveau, et de nouveau précipité par l'ammoniaque, et la dissolution filtrée jointe à la précédente. Toutes les deux donnèrent par la précipitation, à l'aide de l'oxalate d'ammoniaque, 0gr,144 de carbonate de chaux, ce qui répond à 8,57 pour 100 de calcium dans la combinaison.

5° Le liquide qui avait servi dans le n° 2 à la détermination de l'acide sulfurique, fut séparé de la baryte par l'acide sulfurique : la quantité d'oxyde précipité par l'ammoniaque pesait, après l'action de la chaleur, 0gr,7367. Le liquide ammoniacal filtré donna, par l'oxalate d'ammoniaque, 0gr,2242 de carbonate de chaux.

6° Une partie du précipité de cérium obtenu dans le n° 4, complétement lavé, fut dissous dans l'acide sulfurique, évaporé et chauffé

sur une lampe à alcool à double courant, à une température voisine du point d'ébullition de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que l'on n'obtînt plus aucun changement de poids par l'élévation de température. Le sulfate anhydre contenait du cérium oxydulé et pesait $0^{gr},5722$. Il se dissolvait dans l'eau sans trouble; précipité par le chlorure de baryum, il donna $0^{gr},703$ de sulfate de baryte.

L'auteur de ce travail part des données analytiques qui précèdent pour appliquer la méthode algébrique qu'il a décrite.

En remplaçant dans les équations les constantes par leur valeur, on trouve les expressions suivantes pour les quantités cherchées :

	Expériences.				Moyenne.
Lanthane. . . . . Didyme. . . . . Cérium	51,09	50,48	49,03	. . .	50,78
Calcium.	8,12	8,47	8,12	8,57	8,29
Fluor.	5,28	5,68	. . . .	. . .	5,49
Oxygène.	9,62	9,48	. . . .	. . .	9,55
Acide carbonique. .	23,51	. . . .	. . . .	. . .	23,51
Eau	2,38	. . . .	. . . .	. . .	2,38
	100,00				100,00

La forme sous laquelle l'eau entre dans la combinaison n'est plus douteuse. Elle n'est point enlevée par l'exposition de la matière dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; elle n'est même séparée entièrement qu'à une température voisine de la chaleur rouge. Si l'on admet qu'elle forme un hydrate avec l'oxydule de cérium, et que le fluor est uni à la chaux sous forme de spath fluor, la formule suivante :

$$(Ce, Ln, Di)O + HO + 2CaFl + 8(Ce, Ln, Di, Ca)O, CO^2,$$

serait, suivant M. Bunsen, la plus conforme à l'analyse; la concordance des résultats calculés avec ceux que donne l'analyse est d'ailleurs manifeste :

	Calcul.		Expériences
Acide carbonique. . .	23,64	. . . . .	23,51
Oxydule de cérium. Lanthane . . . . . Didyme	52,89	. . . . .	52,36
Chaux.	3,15	. . . . .	3,17
Fluorure de calcium.	10,53	. . . . .	11,51
	90,21		90,55

Report...	90,21	90,55
Oxydule de cérium. Lanthane..... Didyme.....	7,37	7,08
Eau.....	2,42	2,38
	100,00	100,00

Les résultats analytiques obtenus par M. Bunsen peuvent s'exprimer assez simplement, en admettant que les oxydes contenus dans la parisite sont en partie à l'état de bicarbonate tri-atomique :

$$2CaFl + 6(CO^2, MO) + CO^2, 3MO, CO^2, HO.$$

M représente (Ce, Ln, Di, Ca).

195. — Sur l'existence de silicates d'yttria et de protoxyde de cérium dans l'Erzgebirge, en Saxe ; par M. Kersten (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIII, p. 135).

L'auteur s'est borné à constater que ces minéraux contiennent du protoxyde de cérium, de l'oxyde de lanthane, de l'yttria, de l'oxyde de fer, de l'alumine, de la chaux, de la magnésie, de l'oxyde de manganèse, de l'acide silicique et de l'eau. Il a voulu montrer que le nord de l'Europe (Suède et Norwége) n'a pas seul le privilége de posséder ces sortes de minéraux.

196. — Analyse de la greenovite ; par M. Delesse (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1019).

M. Delesse a trouvé que la greenovite était considérée à tort comme un titanate de manganèse, tandis que c'est un silico-titanate de chaux analogue au sphène, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

	I.	Oxygène.	II.	Oxygène.	
Silice.....	29,80	15,48	30,40	15,79	2
Oxyde de titane.....	43,00	17,07	42,00	16,68	2
Chaux.....	23,60	6,33	24,30	6,83	1
Peroxyde de manganèse..	2,90	0,65	3,80	0,85	
Protoxyde de fer.....	traces.	....	....	....	
	99,30		100,50		

Ces éléments sont assez bien représentés par la formule :

$$(2SiO^3, 3RO + 2TiO^2, RO) + 3SiO^3, 2TiO^2.$$

197.—Yttro-titanite, nouvelle espèce minérale; par M. Scheerer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIII, p. 459).

Ce minéral a été trouvé près d'Arendal, dans une carrière qui fournit du feldspath à la fabrique de porcelaine de Copenhague. Il est amorphe, sa cassure est légèrement conchoïde. Il est d'un brun foncé. Sa dureté est intermédiaire à celle du quartz et du feldspath. Sa densité = 3,69. Il se comporte au chalumeau comme le sphène.

M. Scheerer n'a pas fait l'analyse quantitative de l'yttro-titanite; mais il a trouvé que ce nouveau minéral contient de la silice, de l'acide titanique, de la chaux, de l'yttria (environ 8 à 10 pour 100), de l'oxyde de fer, de l'oxyde de manganèse, de l'alumine et de la magnésie.

198. — Analyse de minéraux titanifères; par M. Henri Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXII, p. 253).

Titanite de Zillerthal.

Analyse :

Acide silicique	32,29
Acide titanique....	41,58
Oxyde de fer.....	1,07
Chaux.....	26,61
	101,55

Titanite brun d'Arendal.

Analyse :

	I.	II.
Acide silicique	31,20	30,69
Acide titanique....	40,92	47,65
Oxyde de fer.....	5,63	
Chaux.....	22,25	22,06
	100,00	100,40

Titanite brun de Passau.

Analyse :

Acide silicique	30,63
Acide titanique....	42,56
	73,19

Report...	73,19
Protoxyde de fer...	3,93
Chaux.....	25,00
	102,12

Ces analyses montrent que l'oxygène se répartit de la manière suivante dans les titanites :

	de Zillerthal.	d'Arendal.	de Passau.
Dans l'acide silicique....	16,77	16,21	15,91
Dans l'acide titanique ...	16,51	16,25	16,89
Dans le protoxyde de fer.	0,22	1,28	0,89
Dans la chaux	7,47	6,25	7,02

On voit que la proportion d'oxygène de l'acide silicique est égale à celle de l'acide titanique; de plus, l'oxygène de la chaux forme avec celui du protoxyde de fer la moitié de l'oxygène de l'acide silicique.

La formule des titanites est donc :

$$SiO^3, 3CaO + 3TiO^2, SiO^3.$$

Cette formule donne :

Acide silicique	30,93
Acide titanique....	40,47
Chaux.....	28,60
	100,00

Tschewkinite (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXII, p. 591).

On a trouvé 4,508, 4,549 et 4,5296 pour la densité du tschewkinite. Chauffé au rouge, ce minéral se boursoufle en produisant un phénomène d'ignition intense, et devient très-poreux. Dans cet état, mais réduit en poudre fine, sa pesanteur spécifique = 4,615. Au rouge blanc, il fond complétement en une masse noire cristalline, à cassure conchoïde, dont la densité = 4,717.

La moyenne de six analyses a été :

Acide silicique.....	21,04
Chaux.....	3,50
Magnésie.....	0,22
Protoxyde de manganèse...	0,83
	25,59

Report...	25,59
Potasse.....	0,12
Soude.....	
Oxyde de cérium.....	47,29
Oxyde de lanthane.....	
Oxyde de didyme.....	
Protoxyde de fer	11,21
Acide titanique.....	20,17
	104,38

Cet excès, trouvé par l'analyse, tient à ce que l'oxyde de cérium se trouve dans le minéral à l'état de protoxyde, tandis qu'il a été dosé à l'état de peroxyde.

Perowskite. — Sa poudre est grisâtre. Par la calcination, ce minéral devient d'un blanc faiblement jaunâtre, et perd en même temps de 0,14, à 0,23 pour 100 de son poids.

La composition du perowskite est très-simple, et paraît correspondre à la formule :

$$TiO^2CaO.$$

	I.	II.
Acide titanique.....	58,96	59,00
Chaux.....	39,20	36,76
Protoxyde de fer.....	2,06	4,79
Oxyde de manganèse...	traces.	traces.
Magnésie.....	traces.	0,11
	100,22	100,66

L'échantillon II était d'un brun rougeâtre.

199. — Observations sur la composition du fer titané et de la tantalite; par M. Scheerer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIV, p. 489).

En examinant le fer titané de Hitteroë, remarquable par sa forme cristalline, M. Scheerer a observé que la poussière de ce minerai se colorait en bleu foncé au contact de l'acide sulfurique chaud et concentré.

Cette poudre bleue se compose d'acide sulfurique, d'oxyde de fer et d'oxyde de titane. On ne saurait y admettre l'existence du sulfate de fer, qui est blanc en présence de l'acide sulfurique concentré, ni de l'acide titanique, qui est également blanc dans sa combinaison

sulfurique. L'eau détruit cette poudre bleue, et forme de l'acide titanique, en même temps qu'elle dissout du protoxyde de fer.

Cette réaction conduit M. Scheerer à représenter le fer titané par

$$Fe^2O^3 + Ti^2O^3.$$

La tantalite de Bodenmaïs, mise en digestion avec de l'acide sulfurique concentré, donne aussi une poudre bleue qui se comporte avec l'eau d'une manière analogue, se décolore et fournit de l'acide tantalique et du protoxyde de fer.

200. — De la composition des tantalites ; par M. Henri Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIII, p. 317).

Après plusieurs années de recherches sur les tantalites de différentes localités, M. Henri Rose communique les résultats des analyses faites par lui-même ou par ses élèves dans son laboratoire.

L'analyse de ces différentes tantalites fut exécutée par le procédé de M. Berzelius, en fondant avec du bisulfate de potasse le minerai réduit en poudre très-fine.

Tantalites de Bodenmaïs.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Acide tantalique	81,07	81,34	79,68	80,64	79,732
Protoxyde de fer	14,30	13,89	15,10	15,33	14,768
Protoxyde de manganèse	3,85	3,77	4,65	4,65	4,772
Bioxyde d'étain	0,45	0,19	0,12	0,10	0,102
Bioxyde de cuivre impur	0,13	0,10	0,12	...	1,512
Chaux	traces.	traces.	traces.	0,21	....
	99,80	99,29	99,67	100,93	100,886

	I.	II.	III.	IV.	V.
Densité du minerai	6,390	....	5,701	6,021	5,976
Densité en poudre	....	....	5,6996	6,078	

Tantalites de l'Amérique septentrionale.

	I. D'une localité inconnue.	II. De Middletown.
Acide tantalique	79,62	78,830
Protoxyde de fer	16,37	16,656
	97,99	95,486

Report...	95,99	95,486
Protoxyde de manganèse..	4,44	4,705
Bioxyde de cuivre impur..	0,06	0,071
Bioxyde d'étain.....	0,47	0,292
Chaux.....	traces.	0,452
Oxyde de nickel.....	... .	0,220
	100,96	101,226

	I.	II.
Densité.....	5,708	5,472 en morceaux compactes.
		5,486 en poudre.

Tantalites de Tamela (Finlande).

	I.	II.	III.
Acide tantalique.....	84,15	84,70	77,831
Protoxyde de fer.....	14,68	14,29	8,474
Protoxyde de manganèse..	0,90	1,78	4,885
Bioxyde de cuivre impur..	1,81	0,04	0,241
Bioxyde d'étain.....	0,32	0,50	6,807
Chaux.....	0,07	... .	0,497
	101,93	101,31	98,735

	I.	II.	III.
Densité du minerai..	... .	... .	7,1877
Densité en poudre...	.. ..	... .	7,144

Si l'on compare la quantité d'oxygène de l'acide tantalique fourni par les tantalites de Bavière, avec la quantité d'oxygène des bases (protoxyde de fer et de manganèse), on remarque que le rapport qui existe entre eux n'est pas simple. Ce rapport est au contraire simple dans les tantalites de Finlande; il est de 3 : 1.

M. Henri Rose a, de plus, observé que l'acide tantalique extrait de différents cristaux de tantalites avait une densité différente : ainsi, plus la densité des tantalites employées était élevée, plus aussi la densité de l'acide obtenu était grande.

Ces remarques ont conduit M. Henri Rose à entreprendre des recherches très-précises sur l'acide extrait de ces différents minéraux, et il a découvert que l'acide obtenu des tantalites de Bavière se compose de deux acides, dont l'un ressemble beaucoup à l'acide tanta-

lique décrit par M. Berzelius, tandis que l'autre est l'oxyde d'un nouveau métal qui a reçu le nom de *niobium* (1).

201. — Sur l'existence de l'asphaltite et sa composition, dans l'île de Brazza et dans d'autres endroits de la Dalmatie; par M. Kersten (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 271).

Le gisement d'asphaltite qui se trouve dans l'île de Brazza, en face de Spalatro, a été découvert en 1839. Il se trouve engagé dans un calcaire jurassique d'un blanc jaunâtre.

100 parties de la roche asphaltique contiennent :

Asphalte (asphaltène et pétrolène).	7,12
Carbonate calcique.....	58,10
Carbonate magnésique.....	32,58
Carbonate ferreux.....	1,10
Chlorures sodique et potassique...	0,97
	99,87

L'asphalte retiré de cette roche est d'un noir de poix, à cassure brillante, fusible à 90°, et complétement soluble dans l'essence de térébenthine. Distillé avec de l'eau, il donne 5,0 pour 100 d'une huile volatile d'un jaune opalin, ayant l'odeur et les propriétés du pétrole. Sa composition diffère un peu de celle que M. Boussingault a assignée à l'asphalte.

L'asphalte de Brazza est composé de :

Huile volatile (pétrolène).....	5,0
Résine brune soluble dans l'éther.....	20,0
Bitume insoluble dans l'alcool et l'éther (asphaltène)..	74,0
Résine jaune soluble dans l'alcool.....	1,0
	100,0

Le calcaire jurassique dans lequel l'asphalte se trouve engagé a pour composition :

Carbonate calcique.....	95,14
Carbonate magnésique..	4,10
Carbonate ferreux.....	0,76
	100,00

(1) Voyez page 155 de ce volume.

202. — Instruction sur le puisement et l'envoi des eaux minérales naturelles ; par M. O. Henry (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, 1844-1845, p. 760).

La position et la longue pratique de M. Henry donnent de l'autorité à l'instruction que nous allons transcrire en grande partie.

Il est à désirer que dans une étude aussi intéressante que celle des eaux minérales, on parte de quelques règles qui dirigeront ou bien deviendront la base des modifications à apporter, suivant les progrès de l'analyse.

Certificats des puisements.

Art. 1er. Un puisement d'eau minérale ne saurait avoir de caractère légal qu'autant qu'il aura été opéré en présence des autorités (maires, adjoints) de l'endroit où sourdent les sources.

De plus, ces certificats doivent être toujours joints à l'envoi des eaux minérales.

Époque des puisements.

Art. 2. Pour opérer le puisement d'une eau minérale, il faut toujours agir par un beau temps, et dans une saison sèche, éloignée de l'époque des pluies ou de la fonte des neiges. Les mois les plus favorables sont ceux de juin, juillet, août, septembre, octobre, et quelquefois même novembre, si l'automne n'a pas été pluvieux.

Pour les eaux gazeuses, le matin convient mieux que l'heure de la journée où la chaleur est plus forte.

Renseignements qui doivent accompagner l'envoi des eaux.

Art. 3. Aux certificats de puisement, il sera essentiel de joindre des renseignements précis sur la disposition des sources et sur leur abondance ; enfin, sur la nature du terrain où elles sourdent ou qui les environne.

On notera particulièrement, en outre, s'il se dégage du gaz au bouillon, et si l'eau présente, soit des conferves à la surface ou au fond des bassins, soit des dépôts sur les divers points de son trajet.

Quantités d'eaux à expédier.

Art. 4. Il est indispensable d'expédier toujours 15 à 20 litres du liquide, surtout si les principes minéralisateurs y paraissent nombreux et variés.

Et s'il y a plusieurs sources, au moins 10 litres de chacune d'elles.

Choix des vases et des bouchons.

Art. 5. Il faut prendre, pour l'expédition des eaux, des bouteilles en verre noir parfaitement propres et lavées avec l'eau des sources, puis ne faire usage que de bouchons de liége neufs, préalablement trempés pendant plusieurs jours dans l'eau minérale elle-même.

Mode de puisement et soins à apporter dans cette opération.

Art. 6. Si la disposition des sources et la température du liquide le permettent, on doit faire le puisement en tenant à plusieurs pouces la bouteille renversée, et en la redressant immédiatement au-dessous de la surface du liquide.

Si cette eau, au contraire, est trop chaude, et si la disposition de la source ou du puits est trop profonde, on agira de la manière suivante : la bouteille sera maintenue à son fond A et à son goulot B par deux cordes. A la partie B on assujettira un poids qui permettra au vase d'être immergé dans la source en sens inverse. Lorsqu'il sera plongé convenablement à l'aide de la corde A, on le redressera en tirant celle-ci à soi ; cela fait, on la laissera se remplir complétement du liquide.

On aura soin de ne jamais plonger les bouteilles jusqu'au fond des sources, pour éviter d'agiter le limon qui s'y trouve et de le mettre en suspension, ce qui troublerait la limpidité de l'eau minérale.

Précautions pour les eaux froides et chaudes.

Art. 7. *Eaux froides.* — Lorsque les eaux sont froides, ou lorsqu'elles ont une température de 20 à 25°, on peut, aussitôt le puisement, opérer le bouchage avec les soins convenables, c'est-à-dire avec des bouchons neufs, trempés à l'avance dans l'eau minérale, et assez justes pour n'entrer dans le goulot qu'à l'aide d'une certaine pression; mais si les eaux ont une température assez élevée, il faut agir autrement.

Eaux chaudes. — Après avoir préalablement échauffé les bouteilles en les plongeant dans l'eau des sources, on les remplira du liquide, et, avant de les boucher, on les laisse refroidir, à l'abri du contact

de l'air, en les bouchant d'abord imparfaitement, et les plaçant dans un baquet rempli à l'avance d'eau minérale, à quelques pouces de la surface liquide, et jusqu'à complet refroidissement; après quoi, on achèvera le bouchage de la manière indiquée ci-dessus.

Soins particuliers pour diverses espèces d'eaux minérales.

Art. 8. Quelques espèces d'eaux minérales exigent des soins particuliers pour être mises en bouteilles.

1° Ainsi, pour les eaux sulfureuses, il faut remplir presque complétement les bouteilles, afin de laisser dans le vase le moins d'air possible.

2° Pour les eaux ferrugineuses, on prendra le même soin et on fera usage de bouteilles en verre noir, de préférence, la lumière contribuant à décomposer rapidement certaines eaux de ce genre. Pour cette espèce, on se servira de bouchons qu'on aura abandonnés pendant quelques jours dans la source.

3° Les eaux acidulées ou alcalines gazeuses seront un instant exposées à l'air avant d'être bouchées; le bouchon devra être ensuite assujetti au moyen d'un fil de fer ou d'une capsule métallique solidement adaptée.

4° Quant aux eaux salines, naturellement peu gazeuses et moins altérables à l'air, il suffira de les renfermer dans des bouteilles de verre ou dans des cruchons faits d'un verre non poreux, recouverts d'un bon vernis à l'intérieur et à l'extérieur, puis bouchés toujours très-exactement.

Goudronnage ou capsulage des bouteilles.

Art. 9. Les vases ainsi remplis et bouchés, on doit, afin de prévenir l'altération du liége et remédier à sa porosité, le recouvrir de quelques enduits particuliers; c'est l'opération qui porte le nom de goudronnage.

Elle s'effectue en faisant fondre à une douce chaleur des mastics (composés de poix-résine, de cire, de térébenthine, etc.), et y plongeant le bouchon jusqu'à la naissance du col de la bouteille, retirant et laissant refroidir. Le mastic ne doit pas être trop chaud, mais presque pâteux, et le bouchon recouvert préalablement d'une espèce de calotte de toile fine ou en peau amincie. On remplace avantageusement le mastic par les capsules métalliques, qu'on adapte à

l'aide d'un appareil approprié. A défaut de mastic (dit goudron) on pourra faire usage de cire jaune ramollie par un peu de graisse ordinaire.

Substances accessoires aux eaux, qu'il sera bon de joindre à l'expédition de ces dernières.

Art. 10. Dans certaines eaux du genre de celles dites sulfureuses, et surtout dans les eaux alcalines, on remarque la production plus ou moins abondante de diverses conferves ou de matières ayant l'apparence de glaires formées par des principes particuliers.

Ces substances devront être jointes à l'envoi des eaux, et expédiées dans des bouteilles remplies de l'eau minérale qui les a fournies. Il existe aux sources ferrugineuses, dans les bassins et le long des conduits, des dépôts rougeâtres dont une partie devra être envoyée également dans des flacons. Enfin, on n'omettra pas de joindre à ces expéditions quelques fragments des roches d'où sourdent les sources.

Essais à faire aux sources par les personnes préposées à leur conservation ou par les hommes de l'art.

Art. 11. Comme il est souvent très-important d'apprécier aux sources mêmes la proportion de certains principes fugaces ou facilement altérables, tels que ceux qui sont de nature sulfureuse il sera bon d'ajouter, dans deux ou trois des bouteilles, 2 grammes de nitrate d'argent cristallisé, avec des étiquettes indiquant cette addition. Mais, en outre, s'il existe auprès des sources des médecins ou des pharmaciens, on fera plusieurs essais avec le sulfhydromètre de M. Dupasquier, en variant les épreuves à plusieurs époques de la journée.

Les résultats de ces épreuves sulfhydrométriques seront notés scrupuleusement et annexés aux certificats et aux renseignements demandés.

Expédition des eaux.

Art. 12. Quand tous les soins prescrits dans les précédents articles auront été remplis, il sera indispensable de faire immédiatement l'envoi de l'eau minérale dans des caisses bien scellées, afin que le chimiste chargé du soin de l'analyse éprouve le moins de retard possible, et examine l'eau peu de temps après son puisement.

203. — Sur les eaux sulfureuses naturelles des Pyrénées ; par M. Fontan (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, 1844-1845, p. 292).

A la suite d'une très-longue dissertation, que M. Fontan assure bien n'être pas un prospectus ni une réclame de médecin, se trouvent quelques indications sur les combinaisons de l'hydrogène sulfuré avec la soude.

Le premier produit résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur la soude en solution concentrée, est un produit qui peut s'exprimer par NaS + 8HO. Il se forme ensuite un second sel cristallisé, connu depuis longtemps, et que M. Fontan exprime, avec son eau d'hydratation, par NaS + HS + 4HO. C'est un sulfhydrate de sulfure.

Le sulfure de sodium NaS, 8HO dissous dans l'eau, ne la blanchit pas, comme fait le sulfhydrate de sulfure NaS, HS, 4HO. Ce dernier, dissous dans l'eau, dans la proportion de $0^{gr},06$ par litre, qui est à peu près la proportion dans laquelle les eaux de Luchon contiennent le principe sulfuré, blanchit en prenant auparavant une couleur jaune verdâtre. Les eaux de Luchon présentent le même phénomène de coloration.

Enfin, le sulfhydrate de sulfure ne se décompose pas par l'ébullition, et on peut très-bien en concentrer la dissolution par la chaleur. M. Berzelius avait assuré déjà que ce composé ne se détruisait qu'à la chaleur rouge.

204. — Note sur l'existence de l'acide phosphorique dans l'eau des puits du bassin de Londres ; par M. Th. Graham (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVII, p. 369).

L'eau coule à travers le calcaire au-dessous d'une couche argileuse dont l'épaisseur dépasse généralement 200 pieds ; elle possède une réaction fortement alcaline ; les sels de soude figurent pour la plus large part dans sa composition, tandis que la présence de la potasse n'a pu être constatée.

Voici les résultats analytiques fournis par l'eau du puits de la brasserie de MM. Combe et Delafield : 4,543 litres (un gallon) de cette eau donnent $3^{gr},67$ (56,45 grains) d'un résidu formé en 100 parties de :

Carbonate de soude	20,70
Sulfate de soude.....	42,94
	63,64

Report...	63,64
Chlorure de sodium....	22,58
Carbonate de chaux....	10,96
Carbonate de magnésie..	1,92
Phosphate de chaux....	0,34
Phosphate de fer.....	0,43
Silice.....	0,79
	100,66

Les conferves vertes se développent rapidement dans cette eau conservée en vase ouvert.

M. Graham pense qu'il ne serait pas sans intérêt de rechercher l'acide phosphorique dans les eaux destinées aux irrigations.

205. — Analyse de l'eau ferrugineuse de Forges-les-Eaux (Seine-Inférieure); par M. O. Henry (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, 1844-1845, p. 985).

Ces eaux, qui furent visitées par Anne d'Autriche quelque temps avant la naissance de Louis XIV, sont ferrugineuses. Trois sources fournissent l'eau destinée à l'usage des bains; elles sont distinguées entre elles par les noms de source *Reinette*, *Royale* et *Cardinale*. Leur température varie de six à sept degrés; l'eau a une saveur ferrugineuse; elle forme des dépôts ocreux dans lesquels on reconnaît, à l'aide du microscope, des conferves prises dans une masse grisâtre amorphe.

La source Reinette fournit	900	litres d'eau	par heure;
La source Royale fournit	450	—	—
La source Cardinale fournit	180	—	—

M. O. Henry enregistre les réactions suivantes dans un tableau comparatif.

EXAMEN CHIMIQUE ET QUALITATIF DE L'EAU DES SOURCES REINETTE, ROYALE ET CARDINALE.

RÉACTIFS.	SOURCE REINETTE.	SOURCE ROYALE.	SOURCE CARDINALE.
Papier tournesol...	A peine rosé.....	Rosé un peu.....	Légèrement rosé.
— bleu..... — rougi.....	Redevient bleu après quelques heures..	Redevient bleu lentement.....	Redevient bleu lent.
Sirop de violettes...	Verdit à peine.....	D'abord rosé, puis verdit un peu.....	Devient vert promptement.
Alcool à 38° 1/2 v. /c.	Rien de sensible....	Rien de sensible....	Trouble jaunâtre ou rouge.
Solution de savon..	Trouble blanc sale..	Trouble blanc jaunâtre.....	Trouble rougeâtre.
Acides sulfurique.. — nitrique.....	Rien de particulier..	Rien de particulier..	Rien de particulier.
— oxalique.....	Trouble très-lent...	Trouble lent.....	Trouble lent à se former.
Ammoniaque.....	Louche à peine appréciable.....	Louche peu appréciable.....	Trouble verdâtre d'abord.
Potasse pure.....	A peine louche.....	Louche verdâtre peu sensible.....	Trouble verdâtre d'abord.
Chlorure de baryum.	Indices sensibles de sulfate.....	Moins sensible.....	Très-peu sensible.
Chlorure d'or.....	Nébulosité lente rosée après 24 heures	Coloration verdâtre lente, puis depôt après 24 heures.	Coloration violette, rapide et dépôt abondant.
Chlorure de platine.	Rien.....	Rien.....	Rien.
Nitrate d'argent avec acide nitrique....	Chlorure et matière organique peu....	Chlorure et matière organique.....	Chlorure et matière organique très-sensible.
Ferrocyanate rouge de potasse.....	Coloration verdâtre, à peine dépôt après 24 heures.....	Coloration bleu verdâtre, léger dépôt après 24 heures...	Coloration bleue. Précipité bleu.
Ferrocyanate jaune de potasse.....	Trouble blanc bleuâtre.....	Trouble blanc bleuâtre.....	Trouble bleuâtre.
Sulfhydrate de soude	Dépôt noirâtre seulement après 24 heures et très-léger..	Coloration grisâtre, léger dépôt après 24 heures.....	Teinte noire et dépôt noir.
Acide sulfhydrique et sulfate de fer..	Coloration noirâtre légère.....	Coloration noirâtre plus prompte.....	Coloration noire de suite.
Oxalate d'ammoniaque.....	Louche à peine.....	Louche et légers flocons.....	Flocons blanchâtres légers.
Alun.....	Louche blanchâtre..	Louche sale.....	Louche sale jaunâtre.
Phosphate de soude.	A peine louche.....	Petit louche.....	Léger trouble.
Noix de galle infusion récente.....	Teinte vineuse.....	Teinte vineuse, puis violacée.....	Teinte violette, puis pensée.
Acide sulfhydrique pur.....	Rien d'abord, coloration grise très-lente.....	Rien, coloration noirâtre plus prompte.	Coloration noire assez prompte.
Sulfocyanure de potassium.....	Couleur rosée.....	Couleur un peu rougeâtre.....	Coloration rouge assez prononcée.
Ammoniaque.....	Filtrée flocons magnésiens.....	Filtrée flocons magnésiens.....	Filtrée flocons magnésiens.

Le résidu varie peu dans chacune de ces trois sources ; ainsi,

La source Reinette a fourni un résidu de			0gr,230	pour 1000 gr. d'eau.
La source Royale	—	—	0, 225	—
La source Cardinale	—	—	0, 245	—

La proportion des principes minéralisateurs est au contraire fort variable lorsqu'on fait entrer en ligne de compte l'acide carbonique et les différentes substances qui sont altérées par la chaleur.

La présence de l'acide nitrique, qui pouvait être accidentelle, n'a été constatée que dans la source Royale. M. Henry a employé comme réactif l'or très-divisé, un peu de sel marin, d'acide sulfurique pur et d'eau distillée ; ce mélange réagissait sur une certaine quantité de résidu salin.

Voici maintenant la proportion des principes déterminés par M. O. Henry.

EAU FERRUGINEUSE DE FORGES-LES-EAUX.

POUR 1,000 GRAMMES D'EAU INTACTE PRISE A SON POINT D'ÉMERGENCE.

	SUBSTANCES MINÉRALISANTES.	SOURCE CARDINALE.	SOURCE ROYALE.	SOURCE REINETTE.
Principes volatils.	Azote avec oxygène traces.	Peu.	Peu.	Peu.
	Acide carbonique libre....	Litre. 0,225 mill. 1/5 vol.	Litre. 0,250 mill. 1/4 vol.	Litre. 0,166 mill. 1/6 vol.
Principes fixes.	Bicarbonate de chaux.....	Grammes. 0,0761	Grammes. 0,0934	Grammes. 0,1005
	—— de magnésie..			
	Chlorure de sodium.....	0,0120	0,0170	0,0540
	—— de magnésium...	0,0030	0,0080	0,0300
	Sulfate de chaux.....	0,0400	0,0240	0,0100
	—— de soude.....	0,0060	0,0100	0,0060
	—— de magnésie.....			
	Nitrate magnésien.....	»	Indices.	»
	Crénate alcalin (potasse)..	0,0020	0,0020	Traces.
	Silice et alumine.....	0,0330	0,0340	0,0380
	Sel ammoniacal (carbonate sans doute).....	Sensible.	Traces.	Traces.
	Crénate de protoxyde de fer	0,0980 (1)	0,0670 (2)	0,0220 (3)
	—— de manganèse.....	Traces.	Traces.	Traces.
	SEL.....	0,2701	0,2554	0,3605 (4)
	EAU PURE.....	999,9299	999,7499	999,6345
		1000,0000	1000,0000	1000,0000

(1) Représente fer métallique. 0,0588
(2) — — — 0,0402
(3) — — — 0,0105
(4) L'augmentation des sels vient de l'addition de l'acide carbonique qui constitue les bicarbonates.

206. — Analyse des eaux minérales d'Oriol; par MM. Leroy et Gueymard (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, 1844-1845, p. 758).

Ces eaux sont de nature ferrugineuse, assez analogues à celles de Bussang.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Cuve n° I, ou source première.	Cent. cubes.	Cuve n° II, ou source seconde.	Cent. cubes.
Acide carbonique libre..	1002	Acide carbonique libre.	920
Air	30	Air	40

	Grammes.	Grammes.
Bicarbonate de chaux....	1,505	1,484
Bicarbonate de magnésie..	0,162	0,162
Bicarbonate de fer.....	0,094	0,095
Bicarbonate de soude.....	....	0,158
Sulfate de chaux.....	0,013	0,090
Sulfate de magnésie	0,091	traces.
Sulfate de soude.....	0,009	0,010
Chlorure de sodium	0,018	0,024
Argile ocreuse..... Silice ..... Alumine ..... Fer.....	0,027	0,025

207. — Analyse chimique de l'eau minérale des sources de Chatenois, près Schélestadt (Bas-Rhin); par M. O. Henry (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, 1844-1845, p. 160).

Cette eau minérale, située dans le même département que l'eau minérale de Niederbronn, offre beaucoup de rapport avec cette dernière; elle se classe, comme elle, parmi les eaux *salines iodo-bromurées sensiblement ferrugineuses.*

L'eau minérale de Chatenois se puise à deux sources qui donnent un produit de composition peu différent, ainsi qu'on en peut juger par l'analyse comparative de M. O. Henry.

Ces deux sources distinctes portent, l'une le nom de Bininger, et l'autre celui de Buckel, qui sont les noms de leurs propriétaires.

L'eau est froide, d'une saveur saumâtre sensiblement ferrugineuse; elle exhale une odeur sulfureuse, surtout dans la source

Bininger. Pendant son trajet, elle laisse déposer une matière ocracée, et dans chaque bassin on trouve un limon glaiseux, d'un gris assez foncé. Puisée avec soin, sans aucun dépôt (celle dite du Filet), elle est fort limpide; mais, exposée à l'air, elle s'irise en laissant précipiter un léger dépôt ferrugineux gris rosé. Soumise à l'action de la chaleur, elle fournit un peu de gaz carbonique, et forme un dépôt plus abondant de carbonates terreux mêlé de sesquioxyde de fer, etc. Par l'action des réactifs ajoutés, soit dans l'eau intacte, soit dans l'eau concentrée, on y reconnaît pour principes minéralisateurs : les chlorures de sodium, de magnésium et de potassium; les sulfates de soude, de chaux et de magnésie; les carbonates de chaux, de soude, de magnésie; des traces fort sensibles d'iodure et de bromure alcalins, de la silice, du fer, du manganèse, de l'alumine, des indices de soufre, ou d'un principe sulfureux, et enfin une matière organique azotée.

La composition chimique de l'eau minérale, considérée intacte et rapportée à un poids de 1,000 grammes, serait la suivante :

		Source Bininger.	Source Buckel.
Acide carbonique libre.....		traces indéterm. ...	*idem.*
Acide hydrosulfurique		traces sensibles. ...	moins sensibl.
Chlorure de sodium		3,200	3,263
Chlorure de magnésium		0,078	0,066
Chlorure de potassium		0,010	0,010
Sulfate de soude ...	anhydres.	0,086	0,088
Sulfate de magnésie	anhydres.	0,050	0,070
Sulfate de chaux ...	anhydres.	0,020	0,024
Silicate de soude ..... / Bicarbonate de soude.....		0,050	0,050
Bicarbonate de chaux		0,410	0,320
Bicarbonate de magnésie.....		0,270	0,198
Bicarbonate de fer ..... / Bicarbonate de manganèse		0,020	0,021
Bromure / Iodure ..	alcalins.....	traces fort sensibl.	*idem.*
		4,194	4,110

Reports...	4,194	4,110
Matière organique unie à un peu de fer ..... Silice et alumine (silicate)....	0,020	0,020
Eau pure.....	995,786	995,870
	1000,000	1000,000

208.—Analyse des eaux acidules de Billin (source de Joseph); par M. Redtenbacher (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 228).

Cette eau limpide, légèrement mousseuse, possède une saveur aigrelette. Sa température constante est 9°,5. Poids spécifique = 1,0063.

10,000 parties d'eau contiennent :

Sulfate de potasse.....	1,283
Sulfate de soude.....	8,269
Chlorure de sodium.....	3,823
Carbonate de soude	30,085
Carbonate de lithine.....	0,188
Carbonate de chaux.....	4,024
Carbonate de magnésie.....	1,431
Carbonate d'oxyde ferreux.....	0,094
Phosphate d'alumine basique.....	0,084
Acide silicique	0,317
Somme des parties fixes.....	49,598
Acide carbonique uni au carbonate de soude.	15,092
Acide carbonique libre.....	17,247
Somme de tous les principes....	81,937

209. — Composition des eaux de la mer du nord; par M. Backs (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 185).

Suivant M. Backs, l'eau de mer recueillie sur la côte de Helgoland a pour densité : 1,0234 à 12°; elle contient :

Chlorure de sodium	2,358
Chlorure de potassium.....	0,101
Chlorure de magnésium.....	0,277
Sulfate de magnésie.....	0,199
Sulfate de chaux.....	0,118
Résidu sec pour 100 parties d'eau..	3,053

Les deux analyses qui suivent ont été exécutées, l'une par Murray, sur l'eau de mer puisée près de Firthof-Forth, l'autre par M. Clemm, sur l'eau des parages de Barmouth.

	Firthof-Forth.	Barmouth.
Chlorure de sodium	2,468	2,484
Chlorure de potassium		0,135
Chlorure de magnésium	0,240	0,242
Sulfate de magnésie	0,214	0,206
Sulfate de chaux	0,096	0,120
Résidu sec pour 100 parties d'eau.	3,018	3,187

L'eau de mer près de Calais a, d'après M. Gay-Lussac, une densité de 1,0278 à 8°, et donne, par l'évaporation, un résidu sec de 3,48 pour 100 d'eau.

210. — Sur l'eau minérale naturelle saline iodurée de Friedrichshall ; par M. O. Henry (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, 1844-1845, p. 756) (1).

Auprès de la saline de Friedrichshall, située dans le duché de Saxe-Meningen, on a découvert en 1837 une source d'eau minérale saline, dite eau de Friedrichshall, qui, par sa composition chimique, a quelque analogie avec les eaux de Seidschutz, de Sedlitz et de Pullna.

Les sels purgatifs qui la minéralisent, l'iode et le brome qu'on y rencontre aussi à l'état salin, justifient les propriétés médicales qu'on lui attribue.

Cette eau a une saveur salée suivie bientôt d'amertume; elle est d'une limpidité assez parfaite, d'une couleur légèrement jaunâtre, et son odeur a quelque chose de sulfureux.

Elle est froide, et marque à sa source 10 degrés; sa pesanteur spécifique, comparée à celle de l'eau distillée, est de 1,022.

Quand on chauffe l'eau de Friedrichshall, elle se trouble très-légèrement, laisse dégager quelques bulles de gaz carbonique, et acquiert une teinte ambrée plus prononcée. Par l'analyse qualitative, on y reconnaît beaucoup de sulfates solubles, des chlorures, de la silice, de la chaux, de la magnésie, de la soude et des traces de potasse.

Des quantités minimes, mais sensibles pourtant, de bromures et

(1) Voir sur le même sujet *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 216.

d'iodures alcalins, des indices de fer et de manganèse, puis une matière organique, et enfin une trace de lithine.

Voici la composition de cette eau rapportée par le calcul à un poids de 1000 grammes.

Principes volatils.	Acide carbonique.	Petites quantités.
		Grammes.
Sulfate de soude anhydre		7,300
Sulfate de magnésie (anhydre)		4,110
Sulfate de chaux (anhydre)		0,100
Chlorure de sodium		7,800
Chlorure de magnésium		4,140
Chlorure de potassium		0,010
Iodure .. / Bromure.	alcalins (de sodium)	0,020
Carbonate de chaux		0,260
Carbonate de magnésie		0,720
Silicate et carbonate alcalins / Sel alumineux		0,550
Fer / Manganèse / Lithine		traces sensibl.
Matière organique azotée donnant des produits ammoniacaux		0,040
		25,050

L'eau de Friedrichshall est, comme on le voit, très-riche en sels; elle renferme beaucoup plus de sulfate de soude que les eaux de Seidschutz, de Pullna et de Sedlitz, et plus des deux tiers des sels magnésiens contenus dans ces deux dernières.

211. — Analyse de l'eau minérale naturelle de Sail-le-Château-Morand, arrondissement de Roanne; par M. O. Henry. (*Bulletin de l'Académie royale de Médecine*, 1844-45, p. 735).

Cette eau doit être regardée comme une eau thermale légèrement saline. Elle est d'ailleurs très-faiblement caractérisée, comme eau minérale, ainsi qu'on en peut juger par ses propriétés et sa composition.

Cette eau, sans odeur sensible, offre une température de 27° centigrades au sortir de la roche granitique d'où on la voit sourdre.

Elle est très-limpide ; sa saveur est légèrement alcalescente et un peu fade.

Elle ne fait rien éprouver au papier bleu de tournesol ; mais, quand elle a subi une certaine concentration, elle présente sur les papiers réactifs l'action des substances alcalines.

La chaux, la magnésie, en très-petite quantité, les chlorures, la silice, les sulfates, la soude, la potasse, des traces sensibles de nitrate, sont plus ou moins distincts dans l'eau intacte ou évaporée en partie.

1 gramme laisse un résidu salin grisâtre, d'apparence feuilletée, qui pèse 0gr,76, et dans lequel on trouve :

0,40 de sels devenus insolubles.
0,35 de sels restés solubles.

L'analyse a conduit aux résultats suivants pour l'eau intacte : acide carbonique et air à peine sensibles :

Bicarbonate de chaux	0,190	0,855.
Bicarbonate de magnésie	0,039	
Bicarbonate de soude (anhydre)	0,030	
Bicarbonate de potasse	0,021	
Sulfate de chaux / Sulfate de soude	0,030	
Chlorure de sodium / Chlorure de potassium	0,220	
Silicate de soude / Silicate de potasse	0,285	
Nitrate de manganèse	0,020	
Alumine / Oxyde de fer / Matière organique	traces.	
Eau pure	999,145	
	999,980	

212. — Analyse d'une eau minérale contenant du chlorure de sodium, retirée d'un trou de sondage ; par M. C. Kersten (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 257).

L'eau est limpide, inodore ; elle a une saveur saline, un peu amère, une faible réaction acide, à cause de l'acide carbonique qu'elle con-

tient. Sa densité est 1,0171 à 10°. Dans le trou de sondage, la température est 14 degrés.

L'analyse exécutée par les méthodes ordinaires a fourni les résultats suivants :

1000 parties de cette eau renferment :

Chlorure sodique.....	14,884
Chlorure calcique.....	6,290
Chlorure magnésique.....	3,123
Chlorure potassique.....	0,180
Chlorure strontique.....	0,040
Chlorure barytique.....	0,031
Carbonate de chaux.....	0,359
Carbonate d'oxyde ferreux...	0,151
Carbon. d'oxyde manganeux.	0,012
Phosphate de chaux neutre.	0,024
Silice	0,017
Alumine	0,013
Carbonate magnésique.....	traces.
Bromure et iodure de sodium.	
— — de magnésium.	
Matière organique	
Somme des parties fixes.	25,124

100 volumes d'eau donnent, par l'ébullition, 4,12 volumes d'acide carbonique.

213. — Analyse des eaux minérales de Salzschlurt, près de Fulde; par MM. Fresenius et Will (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 66).

La source de ces eaux minérales est située dans une vallée entourée de montagnes où prédominent les roches basaltiques, le *keuper* et *le grès bigarré*.

Ces eaux sont salino-gazeuses. Leur saveur est légèrement amère. A 12°,5 leur densité = 1,011164.

Résultats de l'analyse :

A. Matières fixes.

Chlorure de sodium	10,1163
Chlorure de magnésium	1,0896
Iodure de magnésium	0,0049
Bromure de magnésium	0,0047
Sulfate de potasse	0,1602
Sulfate de soude	0,1521
Sulfate de chaux	1,5733
Carbonate de chaux	0,6533
Carbonate de magnésie	0,0085
Carbonate de protoxyde de fer	0,0096
Acide silicique	0,0114
Chlorure de lithium Phosphate de chaux Carbonate de protoxyde de manganèse. Acide crénique Acide apocrénique Matières extractives	traces.
Somme des matières fixes.	13,7839

B. Matières volatiles.

Acide carbonique	1,6457
Chlorure d'ammonium	traces.
Somme totale	15,4296

Cette proportion d'acide carbonique (1,645) correspond à 863,345 centimètres cubes à la température ordinaire de la source.

1000 volumes d'eau minérale contiennent 872,9799 volumes d'acide carbonique libre.

Les eaux minérales de Salzschlurt se font donc remarquer tant par la grande quantité de matières salines et d'acide carbonique que par la quantité de brome et d'iode qu'elles contiennent combinés avec le magnésium. On remarque encore que les sulfates y prédominent, et que le chlorure de calcium y manque complétement.

214. — De l'existence de l'iode dans les eaux sulfureuses de la chaîne des Pyrénées et dans la barégine de quelques-unes de ces sources; par M. O. Henry (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. VII, p. 15).

Il résulte des diverses expériences de M. O. Henry : 1° que l'iode se trouve dans l'eau sulfureuse de Cauterets à côté de *l'élément sulfureux*, et probablement à *l'état d'iodure;*

2° Qu'il en est probablement de même pour toutes les autres eaux sulfureuses de la chaîne des Pyrénées, si analogues entre elles par leur composition chimique ;

3° Que la barégine recueillie tant aux *Eaux-Chaudes* qu'à *Barzun*, à *Baréges* et à *Cauterets*, a fourni aussi des traces sensibles d'iode ;

4° Enfin, que l'alcali, considéré par quelques chimistes comme carbonaté dans ces eaux, paraît être réellement, comme on l'avait dit déjà, presque tout entier à l'état de silicate.

215. — Analyse de l'eau sulfureuse de Weilbach; par M. Amsler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 246).

A Weilbach, village situé au pied méridional du Taunus, se trouve une source d'eau hépatique exhalant une forte odeur d'hydrogène sulfuré : cette eau se trouble à l'air et possède une réaction neutre. Sa densité à 19° = 1,001.

10,000 parties d'eau contiennent en moyenne :

Hydrogène sulfuré	0,030
Acide carbonique libre	5,360
Chlorure de sodium	2,688
Chlorure de potassium	0,433
Chlorure d'ammonium	....
Sulfate de soude	0,516
Carbonate de soude	3,111
Carbonate de magnésie	0,584
Carbonate de chaux	2,430
Acide silicique	0,162
Acide crénique	....
Acide apocrénique	....
Brome	traces.
	9,924

216. — Dégagement de gaz par les sources d'eau douce des environs de Goettingue ; par M. L. Schwendler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 363).

Plusieurs sources d'eau douce des environs de Goettingue, lesquelles jaillissent d'un terrain marneux et de calcaire coquillier, donnent lieu à un dégagement gazeux notable.

10,000 parties de ces eaux ne contiennent que 4,5 parties de matières solides, formées de carbonate de chaux, de sulfate de chaux, de carbonate de magnésie et de chlorure de sodium.

100 volumes de ces eaux renferment 5,7 volumes de gaz.

Ce gaz est un mélange de :

Acide carbonique...	23,2
Air atmosphérique..	76,8

Cet air atmosphérique ne contenait que 18 pour 100 d'oxygène.

La température des sources varie, en été, entre 9 et 10 degrés.

CHIMIE ORGANIQUE.

217. — Instructions pratiques sur l'observation et la mesure des propriétés optiques appelées rotatoires ; etc., par M. Biot (*Brochure* in-4°, chez J. B. Baillière).

Nous nous proposions de résumer les principales données nécessaires à l'étude des phénomènes rotatoires, et de composer un ensemble des instructions pratiques. Mais ce travail vient d'être exécuté par M. Biot : ses dimensions ne nous permettent pas de le reproduire en entier ; et tel qu'il est, on doit le considérer comme un guide indispensable dans les recherches de chimie moléculaires dont l'illustre physicien a facilité l'accès aux chimistes. Nous nous bornerons à signaler cette publication, qui ne peut manquer d'être accueillie avec reconnaissance.

218. — Recherches sur les densités de vapeur des corps composés ; par M. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 51).

En poursuivant ses recherches sur les densités de vapeurs des corps volatils, M. Cahours s'est convaincu que l'acide acétique n'était pas le seul qui présentât l'anomalie curieuse signalée par M. Dumas, et que, d'après les expériences récentes de M. Bineau, on retrouve encore dans les acides formique et sulfurique. (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 288.)

Dans beaucoup de cas, il est vrai, en opérant à 30 ou 40 degrés au-dessus du point d'ébullition de la substance, on obtient des nombres qui se confondent sensiblement avec ceux qu'indique la théorie ; c'est ainsi que se comportent l'alcool et ses congénères, la plupart des éthers composés, et de plus un grand nombre de carbures

d'hydrogène ; mais il est quelques composés qui fournissent des résultats différents.

M. Cahours s'est assuré que la densité de vapeur de l'alcool et de ses congénères (esprit de bois, huile de pommes de terre), prise à 30 ou 35 degrés au delà du point d'ébullition, s'accorde sensiblement avec la densité théorique; à 10 ou 12 degrés seulement, au delà de ce terme, l'écart est peu considérable.

Avec l'éther on obtient des résultats semblables ; à 30 degrés au delà du point d'ébullition, il donne le nombre 2,59, qui correspond à 2 volumes de vapeur ; à 200 degrés au delà du point d'ébullition, il donne encore 2 volumes de vapeur ; sous l'influence de cette haute température, le groupement moléculaire n'a pas changé.

L'eau se comporte de la même manière.

Les acides dérivés des alcools (acides acétique, butyrique, valérianique) donnent au contraire des écarts considérables, ainsi qu'on en pourra juger par les tableaux suivants :

Densités de vapeur de l'acide acétique à diverses températures.

Températures.	Densités.	Températures.	Densités.
125 degrés.....	3,20	219 degrés.....	2,17
130	3,12	230	2,09
140	2,90	250	2,08
150	2,75	280	2,08
160	2,48	300	2,08
171	2,42	321	2,08
190	2,30	327	2,08
200	2,22	338	2,08

Densités de vapeur de l'acide butyrique à diverses températures.

Températures.	Densités.	Températures.	Densités.
177 degrés.....	3,68	261 degrés.....	3,07
208	3,44	290	3,07
228	3,22	310	3,07
249	3,10	330	3,07

L'acide valérianique donne des résultats analogues ; avec ce dernier, les écarts sont moins considérables qu'avec l'acide butyrique.

Pour ces composés comme pour les alcools d'où ils dérivent, la molécule est divisible par 4 ; mais, pour arriver à des nombres qui

concordent avec la théorie, il faut, comme on le voit, opérer à des températures très-distantes du point d'ébullition, ce qui semblerait indiquer que ce n'est qu'assez loin de ce terme que la cohésion devient nulle dans ces vapeurs.

Il est en outre assez curieux de voir ces corps, qui présentent de si frappantes analogies, offrir la même particularité dans leur groupement moléculaire.

La plupart des éthers composés, un grand nombre d'huiles volatiles, et notamment les huiles hydrocarbonées fournissent à 30 ou 40 degrés au-dessus du point d'ébullition, des nombres qui s'accordent parfaitement avec la théorie. M. Cahours avait pensé que les acides étaient les seuls qui présentassent de semblables anomalies; mais, les essences d'anis et de fenouil, qni sont parfaitement neutres, offrent des résultats semblables aux précédents.

Ainsi, l'essence d'anis donne :

Températures.	Densités.	Températures.	Densités.
245 degrés.....	5,98	325 degrés.....	5,22
260	5,73	338	5,19
270	5,64		

La densité théorique est de 5,18.

A cette haute température, bien que l'huile brunisse, elle n'éprouve aucune décomposition, ainsi qu'on peut le constater par l'analyse du résidu.

Il résulte des faits observés jusqu'à présent, que la molécule des corps composés est toujours divisible par 2 ou par 4; la division par 6 et par 3 n'existe pas, ainsi que cela découle des expériences de M. Malaguti sur le forméthylal, et de celles de M. Cahours sur les acides du groupe acétique.

Un seul composé ferait exception à cette règle, c'est le chlorure de silicium, qui ne donnerait qu'un seul volume de vapeur, si l'on admet le nombre 92,6 pour le poids atomique du silicium, et SiO pour la formule de la silice. L'éther silicique obtenu récemment par M. Ebelmen ne donnerait pareillement dans cette hypothèse qu'un seul volume de vapeur. En raison de l'analogie qui existe entre les acides silicique et les acides titanique et stannique, ne pourrait-on pas représenter ce composé par la formule SiO^2, et, par suite, le chlorure de silicium et l'éther silicique posséderaient une molécule divisible par 2?

219. — Classification chimique; par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1089).

Si les tableaux synoptiques les plus vastes, remplis des noms les plus bizarres suffisaient à établir une classification chimique, M. Laurent ne serait pas très-éloigné d'avoir justifié le titre qu'il donne à son travail. Il est vrai que l'auteur réduit assez vite, et de lui-même, les proportions de la classification chimique qu'il annonce, et ne paraît guère s'être proposé d'autre but, pour le moment, que *de ranger les composés organiques suivant un ordre tout à la fois rationnel et mnémonique.* Mais, ce but même l'a-t-il atteint? Nous voudrions en rendre juge par une reproduction complète; mais, le profit qu'on retire de cette lecture est, à notre avis, dans une disproportion extrême tant avec l'effort de M. Laurent qu'avec l'étendue qu'il donne à la rédaction de son œuvre. Nous nous bornerons à de courtes réflexions.

Il est probable que M. Laurent a obtenu, pour son propre usage, une nomenclature qui lui suffit, et qu'il est arrivé à une disposition symétrique des composés organiques, qui le satisfait. Mais les travaux déjà très-anciens qu'il a publiés sur les composés naphtaliques et les dénominations dont il s'est servi pour les faire connaître, ont montré depuis longtemps avec quelle facilité ce chimiste manie des combinaisons de syllabes qui, malheureusement, trouvent toutes les mémoires réfractaires. La classification chimique aura-t-elle le même sort? elle continue du moins le même ordre d'idées.

Nous en aurions fourni des extraits si l'on y trouvait quelque nouveauté réelle; mais c'est toujours la même fécondité graphique, toujours cette interminable discussion d'un très-petit nombre de composés organiques, dans lesquels s'observent certains rapports très-simples aujourd'hui, connus de tout le monde, et retournés dans tous les sens. Si, pour varier un peu, M. Laurent entretenait quelquefois ses lecteurs du sucre, de la gomme, de l'amidon, de la fibrine, de la gélatine, des corps gras, etc., etc.; en un mot, des substances usuelles qui composent les 9 dixièmes au moins des produits organiques, et qui sont chaque jour l'objet des découvertes les plus intéressantes et les plus utiles; mais non.

M. Laurent exerce à l'égard des principes organiques un choix tout particulier : il a des prédilections connues. Il aime mieux s'occuper de la *brominaloïne*, ou du *pyrogayol*, que du sucre ou de l'albumine.

Quelques mots créés par M. Laurent correspondent sans doute à des idées moins rebattues que celles qui précèdent, et dont la discussion suivie pourrait offrir autant d'utilité que de nouveauté.

Les *syndesmides*, les *homodesmides* et les *hétérodesmides* se rattachent à ces composés organiques *complexes, conjugués*, si l'on veut rappeler les premières dénominations appliquées par M. Dumas aux acides tartrique et citrique. Mais M. Laurent n'apporte sur ce sujet, devenu capital pour toutes les questions de nomenclature et de classification, que les dénominations précédentes. Il les substitue à d'autres beaucoup plus simples. Il n'y aura certainement pas là matière à réclamer pour les chimistes qui ont tâché d'indiquer toute l'importance du mode de combinaison dont certains composés organiques complexes ont fourni la première idée.

Au reste, il n'y a aucune nécessité de porter un jugement définitif sur un travail qui ne représenterait qu'une ébauche imparfaite et à peu près insignifiante, s'il n'était suivi de développements et de travaux ultérieurs très-considérables.

220. — Sur l'isomorphisme et sur les types cristallins; par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 357).

M. Laurent s'est proposé, dans ce Mémoire, de revenir avec des arguments et des faits nouveaux sur les rapports tant de fois débattus de l'hydrogène et du chlore.

Les expériences ont démontré jusqu'à l'évidence que dans certains cas le chlore modifie les composés organiques, de telle façon qu'il enlève de l'hydrogène, et forme un produit nouveau qui renferme autant d'équivalents de chlore qu'il contenait d'équivalents d'hydrogène. C'est ce qu'on appelle remplacer l'hydrogène par le chlore.

Mais, plusieurs chimistes ne se sont pas bornés à constater la soustraction de l'hydrogène et la formation d'un nouveau produit équivalent en chlore; ils ont comparé le produit chloré au produit hydrogéné, et de ces comparaisons ont découlé plusieurs expressions figurées qui ont pour objet d'exprimer l'étendue des rapports qui existent entre le produit hydrogéné et le produit chloré; ainsi l'on a dit : *le chlore remplace l'hydrogène, le chlore se substitue à l'hydrogène, le chlore joue le même rôle que l'hydrogène, le chlore ne change pas les propriétés chimiques et physiques de la combinaison primitive*, etc.

M. Laurent retourne incessamment les conclusions de cette étude comparative. Il déclare aujourd'hui qu'il veut prouver que non-seulement le chlore et l'hydrogène sont isomorphes, mais encore qu'ils peuvent se remplacer en toute proportion, sans que la forme cristalline change. Il ajoute que, pour établir cette conclusion, *il doit d'abord démontrer qu'un cube peut être isomorphe avec un prisme à base carrée ou rectangulaire, ou avec un prisme oblique, ou avec un rhomboèdre.* Et l'auteur s'engage incontinent dans la démonstration; son théorème ne peut manquer d'intéresser vivement les cristallographes les plus habiles auxquels nous l'abandonnons, et qui ne manqueront sans doute pas d'en apprécier toute la valeur. Nous nous bornons aux faits chimiques.

Pour obtenir des combinaisons en toute proportion, M. Laurent a fait fondre du chlorure de naphtaline avec du chlorure de chlonaphtase, et a dissous le tout dans de l'éther auquel il avait ajouté un peu d'alcool. Par une évaporation spontanée, il a obtenu, au bout de quinze jours, de très-beaux cristaux.

Ici vient une indication des formes cristallines qui se sont produites. Les principales sont mises en regard de leur point de fusion dans le tableau suivant :

		Forme.	Point de fusion.
Cristall. dans l'éther.	Chlorure de naphtaline...	Table oblique..	150° $C^{20}H^{8}$, Cl^{4}.
	Chlorure intermédiaire...	Table épaisse ..	135°
	Id.....	Prisme oblique.	128°
	Id.....	Prisme oblique semblable au suivant.....	108°
	Chlorure de chlonaphtase.	Prisme droit...	105° $C^{20}H^{7}Cl$, Cl^{4}.
	Chlorure de naphtaline et de chlonaphtase cristallisé dans l'alcool.....	Tables obliques.	108°

Les cristaux qui ressemblaient le plus au chlonaphtase ont donné à l'analyse des résultats qui peuvent se traduire par :

$$C^{20}H^{8}, Cl^{4} + 9(C^{20}H^{7}Cl, Cl^{4}).$$

Ce dernier composé est isomorphe, suivant M. Laurent, avec d'autres chlorures et chlorobromures de naphtaline, ayant pour formule :

$$C^{20}(H, Cl, Br)^{8} + Cl^{4} \text{ ou } Br^{4}.$$

A la suite de ces résultats que l'auteur indique sans fournir de plus longs renseignements que ceux que nous transcrivons, il conclut que le chlore et l'hydrogène peuvent se remplacer en toute proportion sans que la forme cristalline change.

Pour résumer la partie chimique de ce travail, M. Laurent a trouvé un chlorure de naphtaline qu'il croit devoir exprimer par :

$$C^{20}H^{8}, Cl^{4} + 9(C^{20}H^{7}Cl, Cl^{4}),$$

et ce composé est isomorphe pour lui, avec certains composés naphtaliques qu'il représente par :

$$C^{20}(H, Cl, Br)^{8}, Cl^{4} \text{ ou } Br^{4}.$$

C'est, on le voit, une addition assez courte à l'histoire déjà très-détaillée des composés naphtaliques.

221.—Sur le mode de combinaison des corps ; par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 852).

M. Laurent s'exprime ainsi : « Parmi les sciences expérimentales il en est une que l'on classe volontiers dans les sciences exactes et dont le but cependant est l'étude de corps qui n'existent pas : c'est la chimie.

« Je me propose de démontrer dans cette note que cette définition paradoxale est parfaitement vraie, et j'ajouterai que la chimie prétend nous enseigner les propriétés non-seulement des corps qui n'existent pas, mais encore des corps qui ne peuvent pas exister..... »

M. Laurent rappelle ensuite que l'on pourrait représenter le sulfate de potasse par

$$SO^{4} + K \,.\, SK + O^{4} \,.\, SO^{4}K, \text{ etc.},$$

aussi bien que par

$$SO^{3} + KO.$$

Cette discussion est moins neuve que le début, et l'on aurait pu s'attendre à des conclusions un peu différentes de celles auxquelles M. Laurent arrive. Nous copions encore ici le paragraphe qui termine la note de M. Laurent : « Si les théories de Lavoisier et de Davy sont fausses, faudra-t-il adopter les formules brutes, admettre que

dans les composés il n'y a qu'un seul groupe, que l'acétate de quinine est :

$$C^{84}H^{52}Az^{2}O^{8},$$

le nitrate :

$$C^{76}H^{44}Az^{4}O^{10}, \text{ etc.}$$

« Je suis loin d'avoir une pareille pensée, je suis, au contraire, convaincu qu'il existe, dans les corps composés, divers groupes d'atomes. Ce n'est pas le moment de m'expliquer *clairement* sur ce sujet ; je désire seulement faire voir que si l'on veut apprendre quelque chose sur l'arrangement des atomes, il est indispensable d'abandonner d'abord la route que l'on a suivie jusqu'à ce jour. »

Nous avons extrait la partie *la plus claire* du travail de M. Laurent; il espère faire mieux encore, et nous nous associons très-volontiers à ce dernier sentiment; il trouvera sans doute les chimistes tout disposés à abandonner l'étude des corps qui n'existent pas, quand il aura bien voulu leur apprendre quels sont ceux qui existent réellement.

222. — Sur les combinaisons organiques azotées; par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 850 et 1115). — **Réclamation de M. Baudrimont** (*ibid.*, t. XX, p. 960 et 1351). — **Réponse de M. Laurent** (*ibid.*, t. XX, p. 1197).

M. Laurent s'est attaché à fixer les rapports qui existent entre les atomes d'azote et les atomes d'hydrogène contenus dans une même substance organique ; il se croit autorisé à déclarer d'une manière positive que les formules qui représentent les substances organiques azotées sont inexactes, à moins qu'on ne puisse leur faire l'application des règles suivantes :

1° Toutes les combinaisons qui renferment un nombre d'atomes d'azote divisible par 2 et non par 4, renferment aussi un nombre pair d'atomes d'hydrogène non divisible par 4 ;

2° Si le nombre des atomes d'azote est divisible par 4, celui des atomes d'hydrogène l'est pareillement, ou bien il est nul ;

3° Si le composé renferme un ou plusieurs métaux, la somme des atomes de l'hydrogène et des métaux devra être comptée comme de l'hydrogène ;

4° Si la substance renferme à la fois du chlore, du brome, de l'iode, de l'hydrogène, ou seulement quelques-uns de ces corps, la

somme de tous leurs atomes sera divisible par 4 ou par 2, suivant que l'azote sera divisible lui-même par 4 ou par 2;

5° Les mêmes règles s'observent, si le composé renferme de l'arsenic ou du phosphore au lieu d'azote.

Comme il eût été difficile de faire l'application de ces règles à quelques substances dont la composition est établie d'une manière incontestable, le cyanogène et l'oxamide, par exemple, M. Laurent se tire d'embarras en affirmant que la formule doit être doublée.

Ces vues ont conduit M. Laurent à reprendre l'analyse de quelques combinaisons azotées, dont les formules ne se soumettaient pas aux règles précédentes. La quinine que l'on représentait par :

$$C^{20}H^{12}AzO^{2},$$

renfermerait :

$$C^{19}H^{11}AzO^{2}.$$

La cinchonine deviendrait :

$$C^{19}H^{11}AzO,$$

au lieu de :

$$C^{20}H^{12}AzO.$$

Sa combinaison avec l'acide hydrochlorique en excès contiendrait ainsi :

$$C^{19}H^{11}AzO, ClH.$$

Le chlorure double de cinchonine et de platine se traduit alors par :

$$C^{19}H^{11}AzO, ClH + PtCl^{2}.$$

La morphine, qui se représente soit par :

$$C^{34}H^{18}AzO^{6},$$

soit par :

$$C^{36}H^{20}AzO^{6},$$

contiendrait :

$$C^{34}H^{19}AzO^{6}.$$

L'hydrochlorate de morphine analysé à l'aide d'une dissolution titrée de nitrate d'argent, s'est décomposé d'une manière conforme à la formule :

$$C^{34}H^{19}AzO^{6} + ClH.$$

Le piperin serait un isomère de la morphine.

La lophine n'est plus :

$$C^{46}H^{16}Az^{2},$$

mais :

$$C^{46}H^{15}Az^{2}.$$

La picryle, dont la composition s'exprime par :

$$C^{42}H^{14}AzO^{4},$$

doit prendre un équivalent d'hydrogène de plus.

La conine a fourni des résultats analytiques auxquels M. Ortigosa attribue la formule :

$$C^{16}H^{16}Az.$$

M. Laurent les représente par :

$$C^{16}H^{15}Az.$$

M. Laurent réforme, d'après le même principe, les analyses que M. Wöhler a faites sur la narcotine et les produits qui en dérivent, c'est-à-dire que, sans rien changer aux nombres de l'expérience, M. Laurent trouve convenable de les exprimer un peu différemment.

Les chimistes qui ont la pratique du laboratoire, calculeront sans doute les nombres qui correspondent aux nouvelles formules de M. Laurent et ceux qui expriment les formules qu'il a prétendu corriger; ils trouveront comme nous que, dans presque tous les cas, la différence de ces deux nombres est telle que l'analyse organique permet à peine de l'établir. Pour quelques substances, telles que la quinine et la cinchonine, où la différence est la plus notable, elle ne dépasse pas 4 à 5 millièmes, tant pour le carbone que pour l'hydrogène. De sorte qu'en définitive, M. Laurent s'appuie sur une précision analytique presque impossible pour établir *sa loi*, et prétend ensuite déterminer la valeur des équivalents à l'aide de cette même *loi*.

Il serait certainement à désirer d'ajouter des règles nouvelles à celles que l'on possède déjà pour fixer l'équivalent des substances organiques; mais il paraît difficile d'y arriver par des raisonnements et des faits semblables à ceux qu'invoque M. Laurent.

Ces communications ont fait surgir un débat entre M. Baudrimont et M. Laurent; il ne s'agit de rien moins qu'une question de

priorité entre ces deux chimistes sur la *divisibilité des atomes.* Nous n'essaierons pas de les suivre de peur de nous engager avec eux dans une voie qui pourrait bien nous conduire jusqu'à Épicure, et même au delà.

223. — Théorie de la formation et de la constitution des produits pyrogénés ; par M. G. Chancel (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1580). — **Sur la loi de saturation des corps copulés ;** par M. Charles Gerhardt (*ibid.*, t. XX, p. 1648).

Ces deux Mémoires représentent un commencement *d'algèbre chimique.* C'est là du moins leur caractère le plus original.

Il serait difficile de dire ce que la dissertation de M. Chancel ajoute aux faits si simples que l'on observe dans la distillation des acétates et de quelques sels analogues ; et quant *aux lois* de M. Gerhardt, elles n'apportent pas la moindre considération intéressante à ce qu'on sait de la combinaison de certains principes tels que l'acide sulfurique et l'ammoniaque avec différentes substances organiques.

M. Chancel paraît pourtant convaincu qu'il simplifie l'histoire de l'acétone : $C^6H^6O^2$, en la considérant comme une combinaison de l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ avec un hydrogène carboné C^2H^2, qui ne se rencontre jamais dans la distillation des acétates. Il représente d'une manière analogue les congénères de l'acétone fournis par les acides butyrique, valérianique et métacétique. Les relations entre les différents acides monobasiques, leur aldéhyde et leur acétone, lui paraissent, à l'aide de cette disposition, recevoir une interprétation générale, qu'il formule ainsi :

Soit Δ^n l'hydrogène bicarboné de l'acide, la formule des acides sera $\Delta^n + O^4$; et celle des aldéhydes correspondants à l'acide, $\Delta^n + O^2$; dès lors la formule générale des acétones sera :

$$\begin{cases} \Delta^n + O^2 \\ \Delta^n - 1. \end{cases}$$

Nous désirons beaucoup que cette manière de représenter les substances organiques facilite l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques. Pour notre compte, nous pensons qu'elle éloigne de plus en plus des faits dont il est si essentiel de conserver dans les études chimiques la première impression.

Les élucubrations de M. Gerhardt sont conçues dans le même goût : il ne trouve rien de mieux, par exemple, pour faire comprendre la constitution des éthers que de représenter l'alcool par A, les éthers par E′, E″, E‴, suivant qu'ils résultent de l'action d'un acide α' monobasique, α'' bibasique, α''' tribasique, on a :

$$E' = \alpha' + A - H^2O$$
$$E'' = \alpha'' + 2A - 2H^2O$$
$$E''' = \alpha''' + 3A - 3H^2O$$

Enfin, si l'on veut prendre encore une idée de la manière dont M. Gerhardt exprime les résultats généraux de la chimie organique, nous ajouterons qu'il résume ainsi l'aptitude de combinaison des corps organiques complexes (copulés) : *la basicité d'un corps copulé est moindre d'une unité que la somme des basicités des deux corps générateurs.*

C'est sans doute à l'aide de pareilles lois que M. Gerhardt *marche avec assurance dans une voie nouvelle qui lui procure*, à ce qu'il affirme lui-même, *d'amples moissons de découvertes.* (Voyez Comptes rendus mensuels des travaux chimiques, par MM. Laurent et Gerhardt, p. 64, février 1845.)

224. — Remarques sur l'analyse organique; par M. Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 98).

Dans le Mémoire que M. Boussingault a publié sur la constitution de l'urine des animaux, se trouvent des remarques essentielles sur l'analyse des matières organiques. Ces remarques sont d'un intérêt si grand, qu'on ne saurait trop les mettre en évidence. C'est dans cette intention que nous les séparons du corps même du travail qui les renferme pour les reproduire ici textuellement.

Après avoir obtenu par l'évaporation au bain-marie l'extrait d'urine dont il voulait déterminer la proportion d'azote, M. Boussingault ajoute : « Pour en doser l'azote, j'ai suivi la méthode que j'ai toujours employée quand j'ai eu à analyser des extraits de l'urine des herbivores. J'ai pris dans une capsule de platine $0^{gr},250$, d'extrait sec, puis je l'ai laissé exposé à l'air jusqu'à ce qu'il fût tombé en déliquescence. Lorsque la matière fut devenue aussi fluide que l'eau, j'y ai ajouté de l'oxyde de cuivre froid, d'une grande ténuité, parce

qu'il provenait de la calcination de l'azotate à une chaleur modérée. Le liquide a été alors complétement et rapidement absorbé par l'oxyde : en ajoutant encore de l'oxyde, on a une masse, sèche en apparence, que l'on peut broyer intimement, avant de la mêler avec de l'oxyde de cuivre plus grossier. C'est exactement comme si l'on opérait sur une matière pulvérulente, et il est même douteux qu'on puisse, quoi qu'on fasse, mélanger à l'oxyde un corps pulvérulent aussi intimement qu'on y mélange un corps en dissolution. Pour parer à l'apparition du bioxyde d'azote que l'on a toujours à redouter quand on brûle des matières qui contiennent de l'urée, j'ai placé dans le tube, d'après une indication que je dois à M. Regnault, non des planures de cuivre, mais du cuivre très-divisé provenant de la réduction de l'oxyde.

« J'ai eu si souvent l'occasion de déterminer l'azote de substances difficiles à pulvériser que l'on comprendra que j'aie dû faire de nombreux essais pour surmonter les difficultés que je rencontrais à chaque instant. C'est ainsi qu'autant que possible j'ai brûlé les liquides animaux en nature à la place de leurs extraits, qu'il est quelquefois impossible de mélanger avec l'oxyde de cuivre. On détermine bien plus rigoureusement l'azote dans le lait que dans la frangipane. Les matières ligneuses deviennent aussi beaucoup plus faciles à brûler quand on les imprègne préalablement d'acétate basique de plomb. J'ai plusieurs fois et avec succès terminé des combustions à l'aide d'un courant d'oxygène, et quand la colonne de cuivre a une longueur suffisante, et que, comme le recommande M. Regnault, elle est formée avec du cuivre réduit de l'oxyde, l'azote recueilli ne renferme pas d'oxygène. C'est par ce procédé que j'ai dosé l'azote du charbon animal. Le temps, la durée de l'analyse est un élément dont il faut tenir compte quand on brûle des matières d'une difficile combustion. Cette analyse demande trois heures de feu, et encore n'est-on pas certain d'avoir la totalité de l'azote. On laisse généralement trop peu d'intervalle entre la colonne du bicarbonate de soude et celle du mélange. La colonne intermédiaire d'oxyde s'échauffe, et la chaleur, en se propageant, décide un dégagement d'acide carbonique émanant du bicarbonate : on ne sait plus alors si l'analyse est terminée ; car le seul moyen de reconnaître si la combustion est achevée est de chauffer fortement la colonne du mélange pour s'assurer que malgré l'élévation de température, le dégagement gazeux a complétement cessé. »

225. — Note sur le dosage de l'azote dans les matières organiques ; par M. Melsens (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1437).

M. Melsens insiste avec raison sur les précautions à prendre pour déterminer l'azote dans les substances organiques ; mais ces précautions, indispensables pour obtenir des résultats analytiques constants, sont depuis longtemps familières aux chimistes soigneux et habitués aux dosages de l'azote. M. Melsens commence d'ailleurs par annoncer lui-même qu'il n'a rien changé à la méthode généralement employée.

226. — Sur de nouveaux acides amidés ; par M. Auguste Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 510).

M. Laurent a déjà présenté quelques considérations sur la combinaison de l'ammoniaque avec certains acides (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 314). Il note aujourd'hui plusieurs faits qui paraissent corroborer son opinion.

En traitant une dissolution d'acide camphorique anhydre par le gaz ammoniac, on obtient le produit découvert par M. Malaguti :

$$C^{10}H^{7}O^{3}, AzH^{3}, HO,$$

qui renfermerait, suivant M. Laurent, un équivalent d'eau de cristallisation. Ce sel ne cède, au bichlorure de platine ou bien aux sels d'argent et de plomb en dissolutions alcooliques très-concentrées, que la moitié de l'ammoniaque qu'il renferme. Les acides forts séparent du sel de M. Malaguti un nouvel acide azoté cristallisable qui régénère avec l'ammoniaque la combinaison primitive.

En distillant cet acide aussi bien que le sel ammoniacal, M. Laurent obtient un produit azoté qu'il appelle *camphorimide*, de sorte que l'acide camphorique anhydre avec le gaz ammoniac sec donne un sel ammoniacal que l'on peut représenter par :

$$C^{20}H^{14}O^{6}, AzH^{3} + AzH^{3}, HO + 2Aq :$$

l'acide du sel ammoniacal (*acide camphoramique*) renferme :

$$C^{20}H^{14}O^{6}, AzH^{3},$$

c'est une combinaison intime de l'acide camphorique anhydre avec

le gaz ammoniac, sans élimination d'eau. Les deux principes constitutifs y perdent les caractères habituels de leurs réactions. Quant à la *camphorimide*, elle dérive de l'*acide camphoramique* par la soustraction de 2 équivalents d'eau.

$$C^{20}H^{14}O^{6}, AzH^{3} = C^{20}H^{14}O^{4}, AzH + 2HO.$$

C'est la décomposition ordinaire des composés ammoniacaux soumis à la distillation.

M. Laurent paraît avoir reconnu qu'en traitant l'acide lactique anhydre $C^{6}H^{5}O^{5}$ par l'ammoniaque, on obtient un produit dans lequel une partie de l'ammoniaque seulement cesse d'être sensible aux réactifs ordinaires. M. Pelouze avait avancé que l'ammoniaque disparaît complétement. L'acide lactique en dissolution dans l'alcool avait été traité par le gaz ammoniac ; la liqueur, portée à l'ébullition pour chasser l'excès d'ammoniaque, a précipité immédiatement par le bichlorure de platine. Le lactate anhydre d'ammoniaque ainsi préparé, a donné par l'évaporation de la *lactamide*.

L'acide tartrique anhydre arrosé d'alcool et traité par le gaz ammoniac sec, donne une combinaison liquide insoluble dans l'alcool et très-soluble dans l'eau. Elle ne forme, avec les sels de chaux, de précipité qu'autant qu'on y ajoute de l'alcool. Par le chlorure de platine en excès, elle donne immédiatement un précipité. Celui-ci étant séparé par un filtre, la liqueur portée à l'ébullition forme peu à peu un nouveau précipité de chlorure platinico-ammonique. Le sel de chaux obtenu par double décomposition ne donne pas de précipité avec le chlorure de platine ; mais si l'on porte sa dissolution à l'ébullition, un précipité ammoniacal ne tarde pas à paraître.

M. Laurent conclut des indications qui précèdent qu'il existe des acides *lactamique* et *tartramique* analogues aux acides *camphoramique*, *oxamique*, etc.

Les faits qui ont été exposés dans cette note au sujet de l'acide camphorique sont déjà assez dépourvus des détails qui devraient en appuyer l'exposition ; quant à ce qui concerne les acides lactique et tartrique, il n'y a en réalité que quelques réactions insuffisantes pour établir la moindre donnée positive.

227. — Sur les composés dérivés de l'ammoniaque ; par M. Baudrimont (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1122).

Cette note résume quelques considérations particulières sur les

combinaisons azotées de l'hydrogène et du carbone. Ce sont des vues que M. Baudrimont développe longuement dans son *Traité de Chimie générale*, t. II ; c'est là qu'il faut les prendre pour bien saisir l'enchaînement des principes théoriques qui ont guidé l'auteur dans la rédaction de son livre.

228. — Faits pour servir à l'histoire de l'action de l'acide nitrique sur les substances organiques non azotées; par M. Sobrero (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. VII, p. 448).

Lorsque l'acide nitrique agit sur les substances organiques et produit de l'acide prussique ou de l'ammoniaque, l'azote de l'acide nitrique concourt très-bien à cette formation. De sorte qu'il n'est point, nécessaire que le corps organique soit lui-même azoté. Ce fait, que plusieurs réactions avaient déjà fait remarquer, a été mis hors de doute par M. Sobrero, qui, dans certaines circonstances, détermine la proportion d'ammoniaque et d'acide prussique.

Voici le résumé des faits qui ont été observés par M. Sobrero :

Lorsqu'on prépare l'éther nitreux par la méthode de M. Liebig, en faisant passer un courant d'acide nitreux (AzO^4) dans de l'alcool faible, si on examine l'alcool qui a servi à cette préparation, on peut y constater sans difficulté, dans le plus grand nombre des cas, l'acide hydrocyanique et l'ammoniaqne. On peut de même reconnaître ces deux corps dans l'eau distillée sur laquelle on a conservé pendant quelques jours l'éther nitreux à la température de 15 à 21 degrés.

Lorsqu'on décompose l'éther nitreux à une température élevée, on a aussi de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque. M. Thénard a déjà annoncé ce fait; 41,5 grammes d'éther *ont fourni un peu d'acide hydrocyanique, et* $0^{gr},40$ *d'ammoniaque.* Voici quelques observations qui prouvent que les quantités de l'un et de l'autre produit sont, dans des circonstances favorables, bien plus remarquables. Au rouge blanc, l'éther nitreux, décomposé dans un tube de porcelaine rempli de fragments de ponce, a donné, dans deux expériences, acide hydrocyanique, 5,11 — 5,40; ammoniaque, 2,13 — 1,72, pour 100 d'éther. Au rouge sombre et dans les mêmes circonstances, quant au tube dans lequel il faisait la décomposition, M. Sobrero n'a obtenu que : acide hydrocyanique, 3,17 — 4,12; ammoniaque, 1,47 — 3,02 pour 100 d'éther.

Si, au lieu de remplir le tube de porcelaine avec de la pierre

ponce, on le remplit de platine en éponge, on obtient moins d'acide hydrocyanique, et en même temps des proportions considérables d'ammoniaque. Dans deux expériences, 100 d'éther ont donné : acide hydrocyanique 4,00 — 3,62; ammoniaque 8,53 — 6,12. Si, au lieu du platine en éponge on emploie du charbon, on n'obtient presque plus d'acide hydrocyanique, mais beaucoup d'ammoniaque ; 100 d'éther ont fourni : acide hydrocyanique 0,40 — 1,11 ; ammoniaque 4,96 — 4,55.

En faisant passer un courant de bioxyde d'azote chargé de vapeurs d'éther sulfurique à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge blanc, on obtient encore de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque.

Le protoxyde d'azote se comporte de même. L'expérience peut être dangereuse et l'on court le risque d'une détonation.

Le bioxyde d'azote, chargé de vapeurs d'essence de térébenthine, et décomposé de la même manière, donne aussi de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque.

Enfin, toutes les fois qu'en oxydant, soit du sucre, soit une résine, soit une huile grasse par l'acide nitrique, on obtient dans les produits de la distillation de l'acide hydrocyanique, on trouve aussi de l'ammoniaque dans le résidu de la cornue.

229. — Moyen de doser l'ammoniaque ; par M. Denham Smith (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 123).

M. Denham Smith assure qu'on parvient très-bien à doser l'ammoniaque en faisant bouillir la combinaison ammoniacale avec une solution de carbonate alcalin. Il se forme du carbonate d'ammoniaque que l'on condense. L'ammoniaque se trouve toujours en excès par rapport à l'acide carbonique. Le produit de condensation est traité par le nitrate de baryte, puis par un excès d'acide carbonique, il se précipite ainsi du carbonate de baryte, qui correspond exactement à la proportion d'ammoniaque (équivalent pour équivalent) contenue dans la substance à analyser.

On comprend que cette méthode n'est applicable qu'aux cas dans lesquels l'ammoniaque est réellement déplacée par l'ébullition de la substance, au contact d'une lessive de carbonate alcalin.

M. Denham Smith a employé ce procédé comme plus expéditif pour doser l'ammoniaque du guano.

230. — Sur la préparation et les propriétés de l'iodure d'ammonium ; par M. Herzog (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXVII, p. 51).

La méthode proposée par M. Herzog consiste à saturer de l'ammoniaque liquide par un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus; puis on ajoute par petites portions de l'iode pulvérisé jusqu'à ce que le soufre qui se sépare ait un aspect grisâtre, et que la liqueur commence à devenir lactescente.

En saturant 205 grammes de sulfhydrate de sulfure d'ammonium par 228 grammes d'iode, M. Herzog obtient ainsi 250 grammes d'iodure d'ammonium sec. Ce sel cristallise dans une solution concentrée sous forme de petits cubes. Sa saveur est âcre; il attire l'humidité de l'air et jaunit. Il se dissout dans son poids d'eau et dans $4\frac{1}{2}$ parties d'alcool absolu. Il est moins volatil que le sel ammoniac.

M. Herzog lui assigne la formule bien connue déjà :

$$AzH^3, HI.$$

231. — Sur quelques cyanures doubles ; par M. Selmi (*Comptes rendus des séances du Congrès scientifique de Milan*, 1845, p. 144).

M. Selmi donne connaissance de ses travaux sur la solubilité des ammoniures d'or dans les cyanures d'ammonium, de calcium, de baryum et de magnésium.

Ces cyanures ont la propriété de dissoudre soit à chaud, soit à froid, les deux espèces d'or fulminant connues, l'ammoniure d'or et le chloroammoniure d'or récemment précipité et humide; cette réaction est suivie d'un dégagement d'ammoniaque. Une partie des cyanures est décomposée; de l'ammoniaque reste en dissolution dans la liqueur.

Il se forme des cyanures doubles d'or et d'ammonium, d'or et de calcium, lesquels sont très-solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, incolores, cristallisables, indécomposables par l'action de l'acide carbonique et possédant la propriété de dorer les objets plongés dans leur solution en faisant usage de l'appareil à diaphragme de M. de la Rive. Ces doubles cyanures d'or et de calcium, d'or et de baryum, ou de magnésium, sont décomposés pareillement par l'ammoniaque, les deux premiers assez facilement, si on les mêle à de l'alcool; le dernier sans cette addition. Le cyanure d'or et de ma-

gnésium, dans cette circonstance, abandonne de la magnésie qui se précipite.

Les cyanures doubles cités peuvent dissoudre l'or métallique divisé.

L'oxyde d'or récemment précipité et humide se dissout dans les quatre cyanures cités en produisant des cyanures doubles correspondants; cette dissolution s'opère moins facilement que celle de l'ammoniure d'or, surtout quand le contact a lieu avec un cyanure terreux.

232.—Sur la décomposition des sels ammoniacaux à la température ordinaire; par M. Bence Jones (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 234).

L'urine présentant une réaction alcaline, par suite de la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque, donne cependant, lorsqu'elle s'évapore à l'air, une réaction acide bien prononcée. En ajoutant un petit excès d'ammoniaque à l'urine fraîche, ou en abandonnant celle-ci jusqu'à ce qu'elle devienne alcaline, on observe constamment cette réaction acide.

Ces phénomènes semblent démontrer qu'il n'existe pas d'acide libre dans l'urine; mais que la réaction acide est due à quelque sel ammoniacal ayant la propriété de rougir le tournesol. L'urate pur d'ammoniaque, dissous dans l'eau ou avec excès d'ammoniaque, présente une semblable réaction; l'acide hippurique, combiné avec l'ammoniaque, a fourni aussi, quand le sel a été à l'état sec, une réaction acide très-prononcée avec le papier de tournesol.

M. Jones a eu l'idée d'entreprendre quelques expériences avec d'autres sels ammoniacaux dissous dans l'eau froide avec excès d'ammoniaque; il a constaté une semblable réaction. Les sels employés ont été les acétate, oxalate, nitrate, sulfate, chlorhydrate, sulfhydrate, benzoate, phosphate et carbonate. Ce sont ces derniers qui ont fourni la réaction acide la plus faible.

Ces expériences démontrent que les sels ammoniacaux se décomposent par l'évaporation à la température ordinaire, ainsi que l'avaient déjà observé M. Davy et M. H. Rose, et il semble probable que l'acte de l'évaporation du liquide dans lequel le sel est dissous, favorise le dégagement de l'ammoniaque de ses combinaisons; la solution alcoolique devient plus promptement acide que la solution aqueuse.

La décomposition des sels ammoniacaux, quoique parfaitement manifestée par les papiers réactifs, est à peine sensible à la balance. Le nitrate d'ammoniaque perd, suivant M. H. Davy, de 2 à 4 décigrammes pour 6 grammes, lorsque la température d'évaporation est à 100° ; pendant l'évaporation d'une solution d'une densité de 1,146 et de 1,15 à une température au-dessous de 48°, il n'a jamais aperçu de perte.

Le chlorhydrate d'ammoniaque peut être évaporé au bain-marie sans éprouver de perte sensible.

233. — Préparation des composés cyanurés au moyen de l'azote de l'air (*Chemical Gazette*, n° 55, p. 65, 1845).

La combinaison de l'azote atmosphérique avec le charbon n'est plus un fait contestable ; cette production directe du cyanogène est même aujourd'hui un fait industriel. La note que nous indiquons est d'un intérêt purement pratique.

Lorsque l'azote doit être combiné au charbon, on évite avec soin la présence de l'oxygène. Le mélange d'autres gaz, tels que l'oxyde de carbone, l'hydrogène et l'hydrogène carboné, ne nuit pas à la réaction. On peut même appliquer le gaz des chambres de plomb à cette formation des produits cyanurés. Il faut seulement, dans ce dernier cas, purifier le gaz qui sort de la chambre de plomb, en le dirigeant à travers un lait de chaux et une solution de sulfate de fer.

Quant au charbon, il doit être mélangé intimement avec le carbonate de potasse. Il ne faut pas s'écarter de certaines proportions qui laissent néanmoins assez de latitude : on emploie de 25 à 100 parties de carbonate alcalin pour 100 parties de charbon. Ces proportions varient avec la nature même du charbon ; ainsi le charbon de bois réussit très-bien lorsqu'on lui ajoute de 30 à 50 parties de carbonate de potasse.

L'azote est absorbé assez rapidement à une haute température ; il convient de multiplier, autant que possible, les surfaces de contact, et de maintenir le courant gazeux sous une certaine pression.

234. — De l'oxydation ; par M. Boudault (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. VII, p. 434).

L'auteur recherche si le cyanogène ne pourrait pas produire quelques phénomènes d'oxydation dans les circonstances où le chlore, le brome, l'iode déterminent une action oxygénante.

Il signale, à ce sujet, la transformation du protoxyde de plomb

en oxyde puce par l'action du cyanure rouge de potassium et de fer dissous dans une lessive alcaline; le cyanure double passe à l'état de cyanure jaune.

Les protosels de manganèse donnent du peroxyde, dans le même cas, et l'oxyde de cuivre fournit un précipité noir qui paraît être un suroxyde.

L'oxyde de chrome dissous dans la potasse donne naissance à du chromate; le soufre et les sulfites forment des sulfates; les acides phosphoreux et hypophosphoreux des phosphates, et toujours le cyanure rouge se convertit en cyanure jaune.

M. Schoenbein a publié, bien antérieurement à M. Boudault, des phénomènes analogues à ceux que signale ce dernier. (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 248.)

235. — Note sur le cyanure de potassium; par M. Runge (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LVI, p. 95).

On sait que M. Liebig a émis une théorie particulière pour la formation du cyanure jaune de fer et de potassium; il pense que, sous l'influence du cyanure de potassium, le fer métallique s'oxyde aux dépens de l'air, ou bien emprunte de l'oxygène à l'eau décomposée, au moment où on lessive la masse. L'oxyde de fer décomposerait ensuite une partie du cyanure de potassium, formerait de la potasse, et par suite du cyanure de fer qui entrerait dans le cyanure double.

M. Runge a reconnu que les choses se passent tout autrement dans la fabrication; il a pris le mélange fondu et pulvérisé, qui devait être lessivé, et l'a porté ensuite dans un entonnoir où il a versé de l'alcool faible, jusqu'à ce que ce dernier n'enlevât plus rien à la masse. On obtient ainsi deux liquides, l'un pesant, l'autre léger. Le liquide pesant est une solution de carbonate de potasse, le liquide léger ne contient que des traces de cyanure de potassium. Quant au résidu, il renferme tout le cyanoferrure de potassium et il en cède à l'eau la même quantité que par un traitement direct.

Ainsi, le cyanoferrure de potassium existe tout formé dans la masse calcinée.

M. Runge fait remarquer encore que la masse lessivée agit si peu sur le fer, que les chaudières dans lesquelles se fait la concentration durent dix ans et plus, bien qu'elles soient en fer-blanc; elles ne sont jamais détériorées que par le feu.

236. — Sur la décomposition du sulfocyanure d'ammonium ; par M. J. Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 330).

Le travail de M. Liebig a été entrepris dans l'intention de répondre à plusieurs attaques dont son premier travail sur le mellon et les mellonures a été l'objet. Comme les discussions qui ont roulé jusqu'ici sur cette matière ont été loin d'y apporter le moindre éclaircissement, nous nous bornerons, ainsi que nous l'avons déjà fait précédemment, à extraire ce qu'il y a de nouveau dans les expériences.

En supprimant la polémique, le Mémoire de M. Liebig se trouve réduit à quelques indications sur la préparation du mellonure de potassium et sur la décomposition d'un mélange de sel ammoniac et de sulfocyanure de potassium.

Mellonure de potassium.

Du mélam brut bien lavé et bien desséché est introduit dans une cornue avec son poids de sulfocyanure de potassium sec qu'on chauffe jusqu'à la fusion. L'on continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, de sulfure de carbone ni d'hydrogène sulfuré. Il est avantageux d'introduire d'abord dans la cornue le sulfocyanure de potassium à l'état de liquide incandescent, et d'y porter ensuite le mélam soigneusement desséché. La décomposition terminée, si l'on dissout la masse dans l'eau bouillante et qu'on mélange la dissolution avec de l'alcool, elle se prend en une masse de cristaux fins de mellonure de potassium qui, lavés à l'alcool, se débarrassent de tout le sulfocyanure de potassium; on les dissout de nouveau dans l'eau, on les traite par le charbon animal afin d'obtenir le mellonure de potassium en nouveaux cristaux qui sont alors d'un blanc éclatant.

Mélange de sel ammoniac et de sulfocyanure de potassium.

Quant au mélange de sel ammoniac et de sulfocyanure de potassium, M. Liebig assure qu'il ne fournit aucunement, en se décomposant par la chaleur, du soufre libre, soit dans la cornue, soit dans le résidu. Le soufre ne se rencontre que quand le mélange n'est pas bien sec, ou bien encore lorsqu'on n'évite pas l'accès de l'air.

Le résidu de décomposition est blanc jaunâtre; il forme dans l'eau une sorte de limon fin qu'on ne peut qu'avec peine laver complète-

ment. Ce résidu est un composé de mélam et d'acide chlorhydrique qui ne se détruit pas par le lavage à l'eau froide. Si sur ce composé sec on verse de l'acide sulfurique concentré, la matière se boursoufle et il se dégage de l'acide chlorhydrique. On peut enlever l'acide chlorhydrique à l'aide du carbonate de potasse en solution bouillante, sans qu'il se dégage de l'ammoniaque, ce qui prouve bien que l'acide chlorhydrique n'existe pas dans ce composé à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque. Le mélam se comporterait donc comme une base qui, à une haute température, décomposerait le chlorhydrate d'ammoniaque.

M. Liebig ne donne d'ailleurs aucun renseignement analytique sur ce chlorhydrate de mélam.

Le Mémoire de M. Liebig se termine par une critique très-vive des opérations analytiques et de tout le travail de M. Voelckel.

237. — Sur la décomposition des sulfocyanures métalliques ; par M. Voelckel (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXV, p. 312).

M. Voelckel répond dans cette note à l'article précédent de M. Liebig ; il n'ajoute rien à ses expériences anciennes sur les produits de la distillation du sulfocyanure d'ammonium, mais il maintient l'exactitude des résultats qu'il a annoncés.

238. — Sur les combinaisons sulfurées de l'urène ; par M. Voelckel (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIII, p. 96).

L'auteur rappelle ses travaux antérieurs sur plusieurs composés sulfurés du cyanogène ; il discute leur analogie avec d'autres produits cyanurés.

Nous nous bornerons à indiquer cette discussion.

239. — Sur les mellonures ; par MM. Aug. Laurent et Gerhardt (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 679).

M. Liebig a décrit une série de combinaisons qu'il exprime par C^6Az^4, M, et dans lesquelles il considère qu'un radical C^6Az^4, le mellon, se combine à un métal ou à de l'hydrogène, et forme une série de mellonures ainsi qu'un acide hydromellonique.

MM. Laurent et Gerhardt assurent que le mellonure de potassium ne se représente point par C^6Az^4, K + HO lorsqu'il a été chauffé à 180 degrés, mais bien par C^6Az^4, KO, HO.

Le mellonure d'argent, chauffé à 130 degrés, s'exprimerait aussi par C^6Az^4, AgO, HO, et enfin l'acide hydromellonique chauffé à 180 degrés par C^6Az^4, 2HO.

De sorte que le mellon, au lieu de jouer le rôle de radical, serait un véritable acide qui se combinerait à la potasse, à l'oxyde d'argent, à l'eau, etc.

Les mêmes chimistes se sont assurés que l'acide hydromellonique perdait de l'eau à une température supérieure à 180 degrés, ce qui serait conforme à leur supposition.

Ils ne fournissent d'ailleurs aucune indication sur la préparation des produits qu'ils ont employés ; ce serait pourtant chose indispensable dans un sujet où l'on doit craindre la multiplicité des combinaisons et la non identité des corps que l'on examine.

240. — De l'action du chlore sur le cyanure de mercure sous l'influence des rayons solaires ; par M. Bouis (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 226).

M. Gay-Lussac a signalé la formation d'un liquide jaune huileux lorsqu'on fait agir le chlore sur le cyanure de mercure et qu'on expose le mélange au soleil ; plus tard Sérullas a étudié le composé découvert par M. Gay-Lussac et l'a considéré comme une association de chlorure d'azote avec le chlorure de cyanogène tenant en dissolution du perchlorure de carbone.

Voici les détails fournis par M. Bouis sur ce sujet difficile :

Il a exposé aux rayons solaires des flacons de chlore dans lesquels il ajouta une solution saturée bouillante de cyanure de mercure, il obtint le liquide jaune huileux signalé par M. Gay-Lussac. Ce liquide, plus pesant que l'eau dans laquelle il est insoluble, se dissout au contraire dans l'alcool et dans l'éther ; son odeur forte, irritante, provoque le larmoiement ; sa saveur est caustique ; il brûle avec une flamme rouge. Humide ou sec, il laisse déposer à la longue des cristaux de sesquichlorure de carbone, et se décolore en partie. Cette substance est explosive ; mais, par son mélange avec l'oxyde de cuivre, on parvient à l'analyser : il est cependant difficile de faire marcher la combustion d'une manière régulière.

M. Bouis attribue à ce composé la formule suivante :

$$C^8Az^4Cl^8,\ C^4Cl^6.$$

Lorsqu'on le chauffe il se décompose, dépose du sesquichlorure

de carbone, dégage de l'azote et laisse un liquide transparent incolore qui a pour formule :

$$C^4Az^2Cl^2 + C^6Cl^9.$$

Lorsqu'on fait agir l'acide nitrique sur le liquide jaune, on l'oxyde en formant un produit plus caustique que les précédents et qui renferme :

$$C^8Az^4Cl^8O^4 + C^4Cl^6.$$

L'ammoniaque agit également sur le liquide primitif et forme divers produits parmi lesquels se remarque toujours le sesquichlorure de carbone.

Dans les formules qu'il adopte, M. Bouis fait intervenir un composé particulier $C^8Az^4Cl^8$ qui consisterait en chlorure de cyanogène chloruré.

$$\underset{\text{Chlorure de cyanogène.}}{C^8Az^4Cl^4} = \underset{\text{Corps hypothétique.}}{C^8Az^4Cl^8} + Cl^4.$$

Et ce perchlorure de cyanogène serait encore susceptible de s'oxyder par l'acide nitrique en formant

$$C^8Az^4Cl^4,\ Cl^4,\ O^4.$$

Des combinaisons de cette nature sont jusqu'ici sans exemples parmi les produits cyanurés. L'hypothèse de Sérullas nous paraît bien plus voisine de la réalité. On peut remarquer en effet que toutes les réactions s'accordent avec la préexistence du chlorure d'azote qui transporterait dans la combinaison une partie de ses propriétés. Ainsi s'expliqueraient l'explosion et la décomposition avec dégagement d'azote : la première formule ne s'accorderait avec cette supposition qu'en y admettant l'existence de 1 équivalent d'hydrogène ou bien une erreur dans la détermination du chlore ; on a, en effet, en ajoutant 1 équivalent de chlore à la première des deux formules :

$$C^8Az^4Cl^8,\ C^4Cl^6 + Cl = C^6Az^3Cl^3,\ AzCl^3,\ C^6Cl^9.$$

En ajoutant 1 équivalent d'hydrogène, ce qui suppose que la molécule d'ammoniaque aurait été incomplétement modifiée par le chlore, on a :

$$C^8Az^4Cl^8,\ C^4Cl^6 + H = C^6Az^3Cl^3,\ AzCl^2H,\ C^6Cl^9.$$

Quant au produit d'oxydation obtenu à l'aide de l'acide nitrique, il s'accorde très-bien avec une disposition analogue. On a en effet :

$$C^8Az^4Cl^8O^4 + C^4Cl^6 = C^6Az^3Cl^3,\ AzCl^3,\ C^6Cl^8O^4.$$

Produit d'oxydation.

241. — De la composition de l'oxalate et du nitrate d'urée; par M. Marchand (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 248). — **Note supplémentaire;** par le même (*ibid.*, t. XXXV, p. 481). — **Sur quelques combinaisons de l'urée avec les sels;** par M. Werther (*ibid.*, t. XXXV, p. 51). — **Sur la composition du nitrate d'urée;** par M. Fehling (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 249). — **Note sur quelques propriétés de l'urée;** par M. Piria (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 635).

Ces travaux sont surtout relatifs à la composition de quelques sels produits par l'urée, et à certaines combinaisons qu'elle forme avec différents sels minéraux.

Dans une première note, M. Marchand avait annoncé que le nitrate d'urée n'a pas la fixité de composition sur laquelle on a compté jusqu'ici. Il assurait qu'on n'obtient le nitrate d'urée composé de 1 équivalent d'acide nitrique monohydraté et de 1 équivalent d'urée $AzO^5, HO + C^2Az^2H^4O^2$, qu'en ajoutant un excès d'urée. C'est cette composition qui a été établie, on le sait, par les analyses de M. Regnault.

M. Marchand avait trouvé un nitrate acide

$$2AzO^5 + C^2Az^2H^4O^2 + HO,$$

en employant un excès d'acide nitrique; il signalait aussi un nitrate intermédiaire

$$3AzO^5 + 2C^2Az^2H^4O^2 + HO.$$

Mais dans une note ultérieure, M. Marchand avoue qu'il ne peut obtenir ces combinaisons acides d'une manière constante. M. Heintz attribue, dans un travail tout récent, les premiers résultats de M. Marchand à une décomposition du nitrate d'urée; ce sel aurait été desséché à une température où la constitution se modifie.

M. Fehling a publié à cette occasion d'anciennes analyses, dans lesquelles il est arrivé aux mêmes nombres que M. Regnault, et M. Werther apporte, de son côté, une confirmation semblable.

Quant à l'oxalate d'urée, M. Marchand paraît avoir reconnu d'une manière bien certaine que la combinaison qui se sépare d'une dissolution, renferme de l'acide oxalique à 3 équivalents d'eau :

$$C^2O^3, 3HO + C^2Az^2H^4O^2.$$

Chauffé avec précaution à 110 degrés, l'oxalate perd 2 équivalents d'eau, et c'est l'acide oxalique monohydraté qui reste combiné à l'urée.

$$C^2O^3, HO + C^2Az^2H^4O^2.$$

Le 3e équivalent d'eau ne s'enlève pas plus à l'oxalate d'urée qu'à l'acide oxalique lui-même. Si l'on chauffe à 120 degrés, le sel commence déjà à se décomposer.

Les combinaisons de l'urée avec différents sels métalliques ont été décrites avec soin par M. Werther. M. Piria, travaillant de son côté sur le même sujet, s'est borné à une note très-courte, dans laquelle il dit qu'il a obtenu des produits remarquables avec l'urée; qu'elle fournit une combinaison cristalline avec le sublimé corrosif, que cette combinaison donne, avec la potasse, un précipité blanc correspondant sans doute à l'amide, et qui fait explosion quand on le chauffe.

Voici maintenant les indications que fournit M. Werther :

Nitrate d'argent et urée. — Ce sel se présente en gros prismes à base rhombe, terminés par une face oblique.

Il se forme en prenant un mélange d'équivalents égaux de nitrate d'argent et d'urée : les dissolutions doivent être froides et concentrées ou bien chauffées seulement à 50 degrés. La combinaison cristallise aussitôt.

Elle renferme 1 équivalent de chaque composant.

$$AzO^5, AgO, C^2Az^2H^4O^2.$$

Elle est entièrement soluble, sans décomposition, dans l'eau froide, dans l'eau chaude et dans l'alcool. Mais si l'on maintient à l'ébullition la solution aqueuse et étendue, elle se trouble et laisse déposer de longs cristaux prismatiques de cyanate d'argent. Néanmoins la combinaison d'urée et de nitrate d'argent ne se détruit pas entièrement, même après une ébullition très-prolongée.

Lorsqu'on chauffe doucement les cristaux, ils fondent, dégagent

des vapeurs ammoniacales et plus tard des vapeurs nitreuses : l'application brusque de la chaleur fait détoner le produit.

Lorsqu'on traite la solution par une lessive alcaline de soude, on obtient un précipité jaunâtre qui, par sa dessiccation, dégage des vapeurs ammoniacales. L'analyse n'a pas permis de trouver une composition constante à ce précipité, qui s'est rapproché dans un cas de

$$5AgO + 2(C^2Az^2H^4O^2).$$

L'acide nitrique en excès, ajouté à la solution concentrée, enlève en partie l'urée au nitrate d'argent; mais toute l'urée ne peut être séparée.

Le nitrate d'argent se combine encore à l'urée dans une proportion différente de celle qui précède.

Si l'on mêle, en effet, une dissolution aqueuse contenant 3 ou 4 équivalents de nitrate d'argent avec 1 équivalent de nitrate d'urée, on obtient par l'évaporation dans le vide d'abord des cristaux de la composition précédente, puis de gros prismes rhombes, brillants, avec des faces terminales droites qui constituent le composé nouveau :

$$2AzO^5, AgO + C^2Az^2H^4O^2.$$

En continuant l'évaporation des eaux mères, on obtient du nitrate d'argent.

Nitrate de chaux et urée. — La combinaison se fait bien surtout à l'aide des dissolutions alcooliques : lorsqu'on abandonne leur mélange au-dessus de l'acide sulfurique des cristaux, brillants se déposent. Mais la forme des cristaux que M. Werther a décrite avec un soin particulier pour toutes ces combinaisons et pour l'urée elle-même, n'a pu être déterminée pour la combinaison d'urée et de nitrate de chaux. Ces cristaux, chauffés doucement, donnent d'abord des vapeurs ammoniacales, puis des vapeurs acides. Si on chauffe brusquement, le composé fait explosion. L'acide oxalique ajouté à la dissolution précipite de l'oxalate de chaux et de l'oxalate d'urée ; mais l'acide nitrique ne sépare pas l'urée. Une solution de potasse exempte de carbonate ne précipite pas non plus la chaux.

Cette combinaison renferme :

$$AzO^5, CaO + 3(C^2Az^2H^4O^2).$$

Nitrate de magnésie et urée. — La combinaison se fait en employant des dissolutions dans l'alcool absolu. Il se sépare peu à peu, par l'évaporation, de gros prismes rhombes, brillants et terminés par une face oblique. Ces cristaux fondent à 85° en un liquide incolore qui, par le refroidissement, se prend en une masse demi-cristalline; celle-ci, redissoute dans l'alcool absolu, régénère les cristaux primitifs. L'ébullition ne décompose pas la dissolution : l'acide nitrique n'en précipite pas toute l'urée; l'acide oxalique, même en grand excès, n'en précipite rien. Enfin la potasse exempte de carbonate ne forme aucun précipité.

La composition doit être représentée par

$$AzO^5, MgO + 2(C^2Az^2H^4O^2).$$

Nitrate de soude et urée. — Ce composé se sépare sous forme de cristaux prismatiques, par le refroidissement du mélange des solutions aqueuses chaudes de nitrate de soude et d'urée. Ces cristaux, inaltérables à l'air, commencent à fondre vers 35 degrés, mais ne sont pas encore tout à fait liquides à 100 degrés. A 140 degrés, ils commencent à se décomposer; à une plus forte chaleur, ils se comportent comme les composés précédents. Le sel peut être bouilli dans l'eau, sans qu'il soit ensuite précipité par le nitrate d'argent. Chauffé jusqu'à fusion, puis dissous dans l'eau, il ne se décompose pas davantage; mais si on lui enlève son eau de cristallisation, et qu'on le dissolve ensuite dans l'eau, il cristallise par une évaporation lente, d'abord du nitrate sodique, puis de l'urée. En dissolvant ce mélange dans un peu d'eau chaude, la combinaison se forme de nouveau par le refroidissement. Ainsi la solubilité inégale des deux corps paraît déterminer une décomposition lorsqu'on évapore lentement.

L'analyse a donné des nombres qui conduisent à la formule :

$$AzO^5, NaO + C^2Az^2H^4O^2 + 2HO.$$

Les cristaux semblent prendre de l'eau, mais très-lentement à l'atmosphère.

M. Werther n'a pu obtenir avec les nitrates de potasse, de soude, de strontiane, de mercure, d'ammoniaque, des composés bien déterminés.

Chlorure de sodium et urée. — Ce composé s'obtient sous forme de prismes rhomboédriques, en évaporant une solution saturée à

chaud d'équivalents égaux de chlorure de sodium et d'urée. Ces cristaux sont un peu déliquescents ; ils fondent vers 60 ou 70 degrés, perdent de l'eau, et à une chaleur plus forte, donnent des vapeurs ammoniacales et un résidu de chlorure de sodium. Ils sont très-solubles dans l'eau et se décomposent dans l'alcool absolu, mais incomplétement ; car une petite quantité de chlorure de sodium se dissout avec toute l'urée. Mais lorsqu'on traite une solution aqueuse assez concentrée par 10 à 12 fois son volume d'alcool absolu, il ne se sépare rien, même au bout d'un temps assez long ; et un grand excès d'acide nitrique ne produit plus de précipité. Ce fait est important pour le *dosage de l'urée dans l'urine, car celle-ci contient toujours des quantités plus ou moins grandes de chlorure de sodium.* Il est vrai que dans une solution aqueuse concentrée, l'acide nitrique précipite aussitôt l'urée presque complétement. L'acide oxalique n'y forme qu'au bout de quelque temps des cristaux d'oxalate de soude et d'oxalate d'urée.

La composition s'exprime par :

$$NaCl + C^2Az^2H^4O^2 + 2HO.$$

Bichlorure de mercure et urée. — Ce composé, qui a l'aspect de cristaux nacrés, se forme par le refroidissement des solutions alcooliques bouillantes de bichlorure de mercure et d'urée. Il est peu soluble dans l'eau froide et se décompose presque aussitôt dans l'eau bouillante. Il se dissout très-bien dans l'alcool absolu bouillant, mais par l'évaporation, il est encore décomposé en partie. Les cristaux commencent à fondre à 125 degrés; à 128 degrés tout est fondu ; à 130 degrés ils se prennent en une masse épaisse à laquelle l'alcool absolu enlève, avec le sublimé corrosif, des traces de sel ammoniac.

La potasse pure donne, dans les solutions alcooliques, une poudre jaunâtre floconneuse, insoluble dans l'eau et l'alcool, qui, par la chaleur, fournit des vapeurs ammoniacales, un sublimé de sel ammoniac et un résidu solide.

Il ne semble pas qu'il y ait combinaison de l'urée avec l'oxyde de mercure.

La combinaison du bichlorure s'exprime par :

$$2(HgCl) + C^2Az^2H^4O^2.$$

L'urée ne paraît pas se combiner avec les chlorures de potassium,

de baryum et d'ammonium. Le chlorure de strontium donne une combinaison extrêmement déliquescente qui n'a pas été examinée.

242. — Sur quelques urates; par M. Bensch (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 189).

Le travail de M. Bensch ne fixe pas seulement la composition de plusieurs urates, il fournit encore quelques données intéressantes sur la constitution saline en général.

On reconnaît en effet dans les sels examinés par l'auteur de ce Mémoire, que l'acide urique, à la manière des acides faibles, respecte la constitution hydrique des bases auxquelles il se combine; et tend à conserver lui-même son mode d'hydratation.

Dans quelques cas cependant l'acide urique perd un équivalent d'eau; mais, dans les urates acides, la seconde molécule d'acide urique entre toujours intégralement.

Pour extraire l'acide urique des excréments de serpents, M. Bensch les pulvérise, puis les dissout dans une lessive de potasse formée avec 1 partie de potasse et 20 parties d'eau; il les fait bouillir jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale : dans la solution filtrée, il dirige un fort courant d'acide carbonique jusqu'à ce que le précipité, d'abord gélatineux, ait pris un aspect granuleux, et tombe au fond du liquide, ou, ce qui revient au même, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue neutre. Le précipité formé est de l'urate acide de potasse; ce sel est séparé par le filtre, lavé à l'eau froide jusqu'à ce que l'eau de lavage soit troublée par le liquide qui a filtré d'abord. Le sel ainsi obtenu est très-blanc; une solution chaude, étendue, traitée par l'acide hydrochlorique faible, donne de l'acide urique parfaitement pur. On peut remplacer les excréments de serpents par des excréments de pigeons, de poules et de différents animaux.

M. Bensch a déterminé la solubilité de l'acide urique, et a trouvé qu'il fallait de 1800 à 1900 parties d'eau bouillante pour dissoudre une partie d'acide, et 14000 à 15000 parties d'eau à 20°.

La solution froide d'acide urique est précipitée par les sels de plomb et d'argent.

En évaporant une solution aqueuse saturée à chaud d'acide urique, on obtient des cristaux qui, vus au microscope, ont la forme de prismes carrés.

Urate neutre de potasse : $C^5Az^2HO^2$, KO. L'acide urique se dissout facilement dans une lessive de potasse; la solution laisse, par

l'évaporation, déposer une poudre pesante, cristalline, qui, lavée à l'alcool, ne donne pas un produit parfaitement fixe dans sa composition.

Pour préparer l'urate neutre de potasse qui s'exprime exactement par la formule précédente, M. Bensch emploie le mode suivant : On traite l'acide urique jusqu'à solution complète par une lessive de potasse étendue (1 partie de potasse pour 15 d'eau), parfaitement exempte d'acide carbonique; dans la solution, chauffée jusqu'à l'ébullition, on ajoute deux volumes d'alcool bouillant de 0,80 ; la liqueur reste claire; mais il se sépare des aiguilles groupées en faisceaux par l'addition de quelques gouttes d'une forte lessive de potasse. Le liquide surnageant est décanté ; on renouvelle l'alcool, puis les cristaux sont jetés sur un filtre, puis lavés à l'éther; on enlève l'éther par le vide, et l'on finit par dessécher l'urate de potasse dans un courant d'air exempt d'acide carbonique.

Le sel ainsi préparé a l'aspect d'une poudre blanche cristalline, fort alcaline, soluble dans 30 à 40 parties d'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Traité par l'acide chlorhydrique, il ne donne pas d'acide carbonique; traité par l'acide carbonique et l'eau, il se change en un sel acide; il brunit à 150°, noircit à une température plus élevée, fond et devient blanc par une chaleur prolongée.

Desséché à 130°, l'urate de potasse a pour formule :

$$C^5Az^2HO^2, KO.$$

Lorsque ce sel est abandonné au contact d'une atmosphère humide chargée d'acide carbonique, il abandonne la moitié de son alcali, qui passe à l'état de carbonate, tandis que le reste des éléments constitue un urate acide beaucoup moins soluble que le sel neutre.

Urate acide de potasse : $2(C^5Az^2HO^2), KO + HO$. Ce sel se précipite lorsqu'on traite une solution d'urate neutre par un courant d'acide carbonique. Lavé à l'eau froide, il est repris par l'eau bouillante et se sépare, par le refroidissement, sous forme d'un précipité floconneux, qui se prend, par la dessiccation, en une masse compacte amorphe. Ce sel se dissout dans 70 à 80 parties d'eau bouillante et dans 780 à 800 parties d'eau à 20°; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et n'absorbe pas l'acide carbonique. Sa solu-

tion aqueuse est neutre, et sans saveur; elle est précipitée par le sel ammoniac, les sels de baryte, de plomb, d'argent, et les bicarbonates alcalins. Elle n'est pas précipitée par le sulfate de magnésie.

Desséché à 100° il doit se représenter par :

$$C^5Az^2HO^2, KO + C^5Az^2HO^2, HO,$$

de sorte que l'urate acide de potasse se compose d'une molécule d'urate neutre à laquelle s'ajoute, sans élimination d'eau, une molécule d'acide urique.

Urate neutre de soude : $C^5Az^2HO^2$, NaO. Le mode de préparation est le même que pour le sel de potasse neutre, seulement, au lieu de 2 volumes d'alcool bouillant, on n'en emploie que 1 volume. Le sel se sépare sous forme mamelonnée, sans structure cristalline. Lavé à l'alcool, puis à l'éther, il présente l'aspect d'une poudre blanche assez dure, soluble dans 80 à 90 parties d'eau bouillante, insoluble dans l'éther, et très-peu dans l'alcool. La solution aqueuse est fortement alcaline, absorbe l'acide carbonique de l'air, et se trouble avec séparation d'urate acide de soude. Il se décompose à 150°; à une température plus élevée il fond, et laisse un résidu noir qui devient blanc par une plus forte chaleur.

Desséché à 100° l'urate neutre de soude se représente par 1 équivalent de soude et 1 équivalent complet d'acide urique,

$$C^5Az^2HO^2, HO, NaO ;$$

mais à 140° il se fait une perte d'eau, et le sel correspond alors à l'urate neutre de potasse

$$C^5Az^2HO^2, NaO.$$

L'urate de soude, humecté d'eau et exposé à l'air, se convertit en sel acide; 1 équivalent de soude se convertit en carbonate, tandis que l'acide urique qui s'y trouvait combiné passe à l'autre équivalent de soude.

Urate acide de soude : $2(C^5Az^2HO^2)$, NaO + HO. On l'obtient facilement en faisant arriver de l'acide carbonique dans la solution aqueuse du sel neutre. Il cristallise sous forme mamelonnée. En traitant la solution bouillante d'acide urique dans la soude caustique par le bicarbonate de soude, on obtient le sel cristallisé en aiguilles, qui, recueillies sur un filtre et desséchées, présentent l'aspect d'une

poudre blanche légère. Ce sel se dissout dans 123 à 125 parties d'eau bouillante, et dans 1100 à 1200 parties d'eau à 15°; la solution aqueuse est neutre; elle est précipitée par les bicarbonates alcalins, ainsi que par les sels de baryte, de plomb et d'argent. Il est insoluble dans l'éther et l'alcool, et n'absorbe pas l'acide carbonique.

L'urate acide de soude, desséché à 100°, s'exprime par :

$$2(C^5Az^2HO^2, HO) + NaO.$$

Les deux équivalents d'acide urique conservent toute leur eau d'hydratation. A 170° 1 équivalent d'eau se perd, et la combinaison correspond alors à celle de l'urate acide de potasse :

$$C^5Az^2HO^2, NaO + C^5Az^2HO^2, HO.$$

Urate acide d'ammoniaque : $2(C^5Az^2HO^2)\ AzH^4O + HO$. L'acide urique, traité par l'ammoniaque liquide en excès, se gonfle par la chaleur ; le précipité, bien lavé sur un filtre et desséché sur la chaux, forme une masse blanche, compacte, amorphe, soluble dans l'eau ; la solution a une réaction acide ; bouillie avec l'acide chlorhydrique, elle abandonne au bout de quelque temps de l'acide urique sous forme d'une poudre cristalline lourde.

L'urate séché à 100° renferme :

$$C^5Az^2HO^2, AzH^3, HO + C^5Az^2HO^2, HO.$$

En ajoutant de l'ammoniaque en excès à l'acide urique, tenu en suspension dans l'eau bouillante, on voit se former des cristaux aciculaires, différents par leur aspect de ceux de l'acide urique. Ces cristaux, recueillis sur un filtre, ont été desséchés à 140° et soumis à l'analyse.

Ils consistent, comme les précédents, en urate acide d'ammoniaque.

Une solution chaude d'urate neutre de potasse, traité par le sel ammoniac, donne un précipité blanc, qui, lavé à l'eau, enlevé du filtre et bouilli de nouveau avec l'eau, se gonfle considérablement. Ce précipité est encore de l'urate acide d'ammoniaque.

En faisant bouillir l'acide urique avec de l'ammoniaque en excès, et en filtrant la liqueur, on voit, par le refroidissement, se séparer

une matière blanche caséiforme, sans apparence cristalline, qui renferme toujours les éléments de l'urate acide.

Il résulte des expériences précédentes que l'urate neutre d'ammoniaque ne prend jamais naissance.

Une solution bouillante d'acide urique, traitée par l'ammoniaque en excès, peut être évaporée jusqu'à $\frac{1}{6}$ de son volume, sans devenir trouble. Pendant l'ébullition, il se dégage de l'ammoniaque, la liqueur ne tarde pas à offrir une réaction acide et à écumer. Par un refroidissement brusque, l'acide urique se précipite; en renouvelant l'eau pendant l'ébullition, on réussit à éloigner complétement l'ammoniaque : l'acide urique se sépare alors sous forme de petits prismes carrés microscopiques. Si l'ébullition n'est pas maintenue suffisamment, il se sépare, en même temps que l'acide urique, de l'urate acide d'ammoniaque sous forme mamelonnée.

L'acide urique sec, sur lequel on a fait arriver du gaz ammoniac sec, n'augmente pas de poids à la température ordinaire, ni de 100 à 170 degrés.

Quant à la solubilité, 1 partie d'urate acide d'ammoniaque se dissout dans 1608 parties d'eau à 15°.

Urate acide de magnésie : $2(C^5Az^2HO^2), MgO + 7HO$. Une solution aqueuse saturée à chaud par de l'urate acide de potasse, puis traitée par le sulfate de magnésie, reste pendant longtemps limpide. Au bout de deux à trois heures, il se forme des cristaux mamelonnés d'un éclat soyeux. Ces cristaux sont dissous dans l'eau bouillante, qui, par le refroidissement, laisse déposer une masse de cristaux aciculaires; ceux-ci présentent, lorsqu'ils sont secs, l'aspect d'une poudre blanche légère, qui brunit à 180° et brûle, à une plus forte chaleur, en laissant un résidu blanc. Ces cristaux, insolubles dans l'alcool et l'éther, se dissolvent dans 150 à 170 parties d'eau bouillante et dans 3500 à 4000 parties d'eau froide. La solution a une réaction neutre. Le sel, desséché à 100 degrés, perd 5 équivalents d'eau.

Ces deux états d'hydratation sont dans un rapport remarquable avec la constitution hydrique de la magnésie et celle de l'acide urique. On sait en effet qu'il existe une base magnésienne qui renferme MgO, 6HO, et qu'une autre base hydrique formée par la magnésie contient MgO,HO. En introduisant cette disposition dans la formule de l'urate acide de magnésie, on a pour le premier état d'hydratation :

$$C^5Az^2HO^2, MgO, 6HO + C^5Az^2HO^2, HO,$$

et pour le second :

$$C^5Az^2HO^2, MgO, HO + C^5Az^2HO^2, HO.$$

Urate acide de chaux : $2(C^5Az^2HO^2) + CaO + 3HO$. On l'obtient en traitant une solution bouillante d'urate acide de potasse par une solution de chlorure de calcium : il se forme un précipité blanc amorphe. Si l'urate de potasse est légèrement alcalin, on forme souvent des cristaux aciculaires mamelonnés qui sont peut-être de composition différente. L'urate acide de chaux est très-peu soluble dans l'eau ; sa solubilité est augmentée par la présence du chlorure de calcium.

Le sel desséché à 100° se représente par l'union de 2 équivalents d'acide urique qui demeurent intacts, avec 1 équivalent de chaux monohydrique :

$$2(C^4Az^2HO^2, HO) + CaO, HO.$$

Urate acide de baryte : $2(C^5Az^2HO^2) + BaO + 3HO$. On obtient ce sel comme le précédent. Il consiste en une poudre blanche amorphe. Sa constitution hydrique est la même que celle de l'urate de chaux séché à 100 degrés.

$$2(C^5Az^2HO^2, HO) + BaO, HO.$$

Ce sel est insoluble dans l'eau, dans l'éther et l'alcool ; il brûle sans fondre. Le carbonate de baryte, bouilli avec l'acide urique, laisse dégager beaucoup d'acide carbonique.

Urate acide de strontiane : $2(C^5Az^2HO^2) + SrO + 3HO$. On l'obtient comme les deux sels précédents. C'est une poudre blanche, amorphe, un peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool et l'éther, et assez combustible. Desséché à 100° il offre le même mode d'hydratation que les urates de baryte et de chaux :

$$2(C^5Az^2HO^2, HO) + SrO\ HO.$$

Acide urique et oxyde de plomb. En traitant une solution saturée d'urate acide de potasse par un excès d'acétate de plomb neutre, on obtient un précipité blanc qui, étant lavé et desséché, présente l'aspect d'une poudre friable, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'é-

ther, et laissant après sa combustion un mélange de plomb métallique et d'oxyde de plomb. Le sel, séché à 100°, se représente par une combinaison de l'oxyde de plomb monoatomique avec 2 équivalents d'acide urique qui demeurent intacts :

$$2(C^5Az^2HO^2, HO) + PbO.$$

Ce sel ne perd rien de son poids à 160°.

Acide urique et oxyde de cuivre. En traitant une solution d'urate acide de potasse par le sulfate de cuivre, on obtient un précipité vert qui, malgré des lavages répétés à l'eau froide, contient toujours de la potasse. Bouilli avec de l'eau, il prend une couleur brune ; l'eau de lavage a une réaction acide, et laisse par le refroidissement déposer de l'acide urique. Après que l'eau de lavage eut perdu la réaction acide, le précipité fut séché sur l'acide sulfurique ; sa couleur brune devint alors violette ; il était friable et offrait sous le microscope une structure cristalline.

Le produit précédent, desséché au-dessus de l'acide sulfurique, perd à 140° une quantité d'eau qui s'élève à 5,57 pour 100. Sa constitution se représente très-bien par l'union de 2 équivalents d'acide urique ($2C^5Az^2HO^2$, HO) avec 1 équivalent d'oxyde de cuivre triatomique 3CuO, susceptible sans doute de posséder plusieurs degrés d'hydratation.

Dans cette disposition l'urate de cuivre devient :

$$2(C^5Az^2HO^2, HO), 3CuO + HO,$$

et à 140° par :

$$2(C^5Az^2HO^2, HO) + 3CuO.$$

En traitant une solution d'urate acide de potasse par un excès de nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc gélatineux qui noircit en peu de temps. Si l'urate de potasse est incomplétement décomposé, le précipité conserve sa couleur blanche même pendant la dessiccation. Ce précipité, en raison de son état gélatineux, est difficile à laver, d'autant qu'on ne peut pas employer l'eau bouillante sans le détruire. Ce ne fut qu'après quatorze jours de lavage que le précipité fut séché et soumis à l'analyse : il donna 23,73 pour 100 d'oxyde d'argent, et 9,008 pour 100 de potasse. La préparation du sel d'argent fut essayée plusieurs fois; mais il contenait toujours quelques centièmes de potasse.

243. — Sur la xanthine ; par M. B. Unger (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXV, p. 222).

M. Unger a déjà donné quelques indications sur l'existence de la xanthine dans le guano (voir *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 473); il complète aujourd'hui l'étude de ce corps intéressant.

Voici la méthode de préparation qu'il adopte : On traite le guano par un lait de chaux étendu jusqu'à ce que la liqueur soit légèrement colorée en vert par l'ébullition; on filtre et on neutralise par l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques heures toute la xanthine mélangée d'une quantité à peu près égale d'acide urique se dépose avec une couleur de chair. En traitant le mélange par l'acide chlorhydrique bouillant, la xanthine seule se dissout; par le refroidissement on obtient des cristaux d'une combinaison de la xanthine avec l'acide hydrochlorique. En décomposant ce sel par l'ammoniaque on se procure la xanthine pure. Le guano en donne ainsi un peu moins de 1 pour 100, environ $\frac{5}{8}$ pour 100.

La xanthine est un produit d'un jaune clair cristallin; elle peut être chauffée jusqu'à 220° sans perdre de son poids.

Son analyse s'accorde avec la formule $C^{10}H^{5}Az^{5}O^{2}$.

La xanthine se combine très-bien avec les acides forts; elle s'échauffe même considérablement au contact de l'acide sulfurique; mais ces combinaisons ne sont pas très-stables. Ainsi *le sulfate de xanthine*, traité par un excès d'eau, perd son acide et se réduit en hydrate de xanthine blanche et pulvérulente.

L'hydrochlorate de xanthine perd tout son acide un peu au-dessous de 100°, et l'acétate se décompose au-dessous de cette température.

La potasse et la soude dissolvent la xanthine plus facilement encore que ne le font les acides. Les hydrates de chaux et de baryte n'en dissolvent qu'une très-petite quantité, même par l'ébullition. La xanthine se combine avec les sels métalliques, avec le perchlorure de platine et les sels d'argent et de mercure.

Hydrochlorate neutre de xanthine $C^{10}H^{5}Az^{5}O^{2},ClH$. La xanthine absorbe la moitié de son poids de gaz acide hydrochlorique en se gonflant et avec une légère élévation de température. Un courant d'air sec peut déplacer l'acide, même la température ordinaire.

En exposant à l'air le sel précédent ou bien en le chauffant jusqu'à 100°, on obtient un *hydrochlorate basique* qui peut se repré-

senter par 2 ($C^{10}H^5Az^5O^2$), ClH. La chaleur expulse tout l'acide hydrochlorique de cette combinaison.

Lorsqu'on dissout la xanthine dans l'acide hydrochlorique concentré bouillant, on obtient par le refroidissement de la liqueur préalablement étendue d'eau des cristaux aciculaires d'un jaune clair.

M. Unger assigne à cet hydrochlorate basique hydraté la formule

$$6(C^{10}H^5Az^5O^2) + 3ClH + 7HO.$$

L'eau de cristallisation est chassée au-dessous de 100 degrés et l'acide vers 200 degrés.

Le sulfate de xanthine basique hydraté 2 ($C^{10}H^5Az^5O^2$) SO^3, HO + 2HO, s'obtient en ajoutant de l'acide sulfurique à la xanthine jusqu'à dissolution complète. La liqueur très-acide est étendue par l'eau bouillante, et le sel se dépose sous forme de cristaux très-longs et jaunâtres. Ces cristaux doivent être lavés, non avec l'eau qui les décompose, mais avec de l'alcool un peu concentré.

A 120° ce sel perd 2 équivalents d'eau.

L'acide sulfurique entre manifestement ici sous les deux états d'hydratation qu'il tend à conserver dans les combinaisons faibles SO^3, 3HO et SO^3, HO.

Traité par une grande quantité d'eau, le sulfate se décompose en acide sulfurique et en un hydrate de xanthine insoluble, qui laisse dégager toute son eau à 125°, et qui aurait pour formule

$$3(C^{10}H^5Az^5O^2) + 2HO.$$

L'acide nitrique de 1,2 dissout la xanthine sans décomposition; on obtient par le refroidissement des cristaux aciculaires brillants, d'un jaune clair, très-altérables à l'air, et perdant tout leur acide par la chaleur. M. Unger leur assigne la formule:

$$3(C^{10}H^5Az^5O^2) + 2AzO^5 + 6HO.$$

Il conviendrait sans doute ici de reporter 2 équivalents d'eau à la xanthine pour reconstituer l'hydrate précédent, tandis que l'acide introduirait 4 équivalents d'eau ou peut-être quatre et demi.

L'auteur décrit *le tartrate de xanthine basique* 3 ($C^{10}H^5Az^5O^2$) + 2 ($C^4H^2O^5$) + 4HO. Ce sel cristallise dans une solution très-étendue, sous forme de mamelons jaunes qui peuvent être chauffés jusqu'à 120° sans changer de poids.

Le phosphate de xanthine basique $3(C^{10}H^5Az^5O^2)+2PhO^5+2HO$, ne cristallise que difficilement et s'obtient ordinairement sous forme granuleuse, il perd 4,53 pour 100 d'eau à 100°.

L'oxalate de xanthine basique $3(C^{10}H^5Az^5O^2) + 2(C^2O^3,HO)$, cristallise très-difficilement et peut être chauffé jusqu'à 120° sans changer de poids.

Lorsqu'on chauffe une solution concentrée d'hydrate de soude saturée de xanthine, et qu'on y ajoute ensuite un excès d'alcool, on obtient des lamelles confuses d'une combinaison qui s'effleurit à l'air et attire l'acide carbonique. L'eau en sépare de la xanthine. Cette combinaison peut se représenter par $C^{10}H^5Az^5O^2+NaO+6HO$.

La xanthine forme avec le bichlorure de platine une combinaison cristalline qui paraît avoir pour formule

$$C^{10}H^5Az^5O^2, ClH + PtCl^2.$$

L'auteur n'a pas analysé les sels doubles que donne la xanthine avec le sulfate d'argent et le nitrate de protoxyde de mercure.

244. — De l'alloxane, de l'acide alloxanique et de quelques nouveaux produits de décomposition de l'acide urique; par M. Schlieper (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 251).

L'auteur a reconnu que pour préparer l'alloxane, il est absolument nécessaire de traiter l'acide urique par de l'acide nitrique de 1,4 à 1,42. Un acide nitrique plus étendu exerce une action décomposante sur l'alloxane qui se forme, et lorsqu'on veut évaporer la solution aqueuse d'alloxane mêlée d'acide nitrique, on n'obtient que de l'acide parabannique.

100 parties d'acide urique peuvent donner ainsi environ 43 parties d'alloxane cristallisée. Mais la méthode la plus avantageuse consiste à oxyder l'acide urique au moyen du chlorate de potasse.

On mêle, dans une capsule, 120 grammes d'acide urique avec 240 grammes d'acide hydrochlorique ordinaire; on ajoute, par petites portions, à ce mélange, 30 grammes de chlorate de potasse bien pulvérisé. La masse s'échauffe et devient de moins en moins épaisse, l'acide urique se décompose lentement et d'une manière complète en alloxane et en urée. Il ne se dégage pas de chlore si l'opération est bien conduite, mais elle échoue complétement si on laisse trop élever la température.

Après avoir introduit dans le mélange les $\frac{3}{4}$ ou les $\frac{4}{5}$ du chlorate de

potasse, ce qui exige environ une demi-heure, on étend la masse liquide et chaude du double de son volume d'eau froide. Au bout de deux ou trois heures, l'acide urique non attaqué s'est complétement déposé; on décante la solution qui contient l'alloxane, puis on traite ce dépôt d'acide urique par un peu d'acide chlorhydrique, et, après que le mélange a été préalablement chauffé à 50 degrés, on y introduit le reste du chlorate de potasse jusqu'à ce que l'acide urique soit dissous.

Acide alloxanique. — Au contact des alcalis, l'alloxane se dédouble en eau et en acide alloxanique. On obtient cet acide d'une manière très-simple en décomposant l'alloxanate de baryte par l'acide sulfurique. La liqueur doit être évaporée à une température aussi basse que possible. L'acide cristallise alors facilement en petites aiguilles groupées en mamelons; mais si la température s'élève à 50 ou 60 degrés, on n'obtient, par l'évaporation, qu'une masse sirupeuse.

L'acide alloxanique possède une saveur très-acide, suivie d'un arrière-goût douceâtre; desséché, il est inaltérable à l'air; il est assez soluble dans l'eau, assez peu soluble dans l'alcool (environ 5 à 6 parties) et moins encore dans l'éther. Il décompose facilement les carbonates et les acétates, et dissout le zinc et le cadmium avec dégagement d'hydrogène.

La solution aqueuse de l'acide ne peut pas être chauffée au delà de 60 degrés sans décomposition; par l'ébullition, elle donne naissance, avec dégagement d'acide carbonique, à deux nouveaux produits sur lesquels M. Schlieper ne donne pour le moment aucun détail.

Une solution d'acide alloxanique dans l'alcool absolu, peut être portée à l'ébullition et évaporée sans altération. Chauffé avec de l'acide nitrique, il se transforme en acide parabannique. L'hydrogène sulfuré et les solutions bouillantes de bichlorure de platine et de bichromate de potasse ne l'altèrent pas.

L'acide alloxanique se comporte comme l'acide urique dans son union aux bases : il tend à introduire dans la combinaison une quantité d'eau qui lui est propre, et en même temps, la base conserve son eau d'hydratation. Lorsque l'acide s'ajoute à la combinaison neutre, ce second équivalent d'acide demeure hydraté.

L'acide alloxanique hydraté a pour formule :

$$C^4AzHO^4, HO.$$

Les alloxanates alcalins neutres et acides sont solubles dans l'eau et cristallisables ; les sels neutres, formés par les oxydes terreux et métalliques, sont plus ou moins insolubles ; les sels acides sont tous solubles.

Les alloxanates, chauffés dans l'eau jusqu'à l'ébullition, se décomposent, comme on sait, en urée et en mésoxalate, tandis que les mêmes sels secs et cristallisés peuvent être chauffés sans inconvénient à 100 degrés et au delà.

Alloxanate neutre de potasse : C^4AzHO^4, KO, 3HO. — Ce sel s'obtient aisément en mêlant une solution concentrée d'alloxane avec volume égal d'une solution concentrée de potasse ; on ajoute avec précaution de l'alcool jusqu'à ce que le trouble naissant cesse de disparaître ; l'addition d'une goutte d'eau rend alors la liqueur limpide. Après deux ou trois heures, le sel potassique cristallise, si les solutions employées étaient suffisamment concentrées. La cristallisation est achevée au bout de quarante-huit heures ; on peut obtenir de nouveaux cristaux en ajoutant de l'alcool. Si l'on n'a pas employé assez de potasse, l'addition de l'alcool fait naître un alloxanate acide qui n'est pas converti en sel neutre même en présence d'un excès de potasse.

L'alloxanate neutre de potasse donne de beaux cristaux blancs, d'un aspect vitreux, appartenant au système uniaxuel. Une solution d'alloxane mêlée de potasse peut fournir ce sel par son évaporation spontanée.

Cet alloxanate est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. Sa saveur est amère, et sa réaction neutre ; à 100 degrés il perd 2 équivalents et demi d'eau ; un demi-équivalent est retenu avec opiniâtreté même à 150 degrés, bien que le sel commence à jaunir.

Alloxanate acide de potasse : C^4AzHO^4, KO + C^4AzHO^4, HO. — On traite par l'alcool une solution mélangée de 3 ou 4 parties d'alloxane avec 1 partie de potasse, le sel se précipite aussitôt sous forme d'une poudre grenue, cristalline. Il se dissout difficilement dans l'eau. Par l'évaporation de la solution aqueuse, on obtient un liquide gommeux qui ne donne des cristaux qu'au bout d'un temps assez long. Il est peu soluble dans l'alcool, plus cependant que le sel neutre. Sa réaction est fortement acide ; il rougit facilement à l'air et plus vite encore par la dessiccation.

M. Schlieper a vainement essayé de préparer un alloxanate de soude. On ne peut obtenir qu'une matière gommeuse déliquescente.

L'alloxanate d'ammoniaque est très-peu stable : il se transforme rapidement en sel acide, avec dégagement d'ammoniaque.

Alloxanate acide d'ammoniaque : $C^4AzHO^4, AzH^3, HO + C^4AzHO^4, HO$. — On obtient très-facilement ce sel en saturant l'acide alloxanique par l'ammoniaque. Il est impossible de le préparer directement avec l'alloxane comme le sel potassique. Cet alloxanate donne des cristaux prismatiques brillants, transparents, avec une teinte jaunâtre. Il se dissout dans 3 ou 4 parties d'eau; il est insoluble dans l'alcool; sa réaction est acide. Soumis à la distillation sèche, il se décompose en ammoniaque, acide carbonique, acide cyanique, acide cyanhydrique, oxamide et urée.

L'alloxanate neutre de baryte : $C^4AzHO^4, HO + BaO\ HO$, se prépare directement avec l'alloxane, comme l'ont indiqué MM. Liebig et Wöhler. Les deux hydrates demeurent intacts en se combinant, ainsi qu'on l'observe encore dans le sel acide.

Alloxanate acide de baryte : $2(C^4AzHO^4, HO) + BaO, HO$. — Ce sel se produit pendant la préparation de l'acide alloxanique au moyen du sel de baryte neutre traité par l'acide sulfurique; en employant une quantité d'acide sulfurique insuffisante pour décomposer tout le sel, on obtient une solution d'acide alloxanique qui renferme le sel barytique acide, lequel cristallise par le repos en petits mamelons blancs transparents. On le prépare plus facilement encore en traitant l'alloxanate acide d'ammoniaque par une solution de chlorure de baryum.

L'alloxanate acide de baryte est plus soluble dans l'eau que le sel neutre; il a une réaction acide, et se dissout facilement dans l'acide alloxanique et dans l'alcool.

Il se forme un *alloxanate de baryte basique* lorsqu'on ajoute à une solution mélangée d'alloxane et de chlorure de baryum un excès de potasse. Ce sel basique possède l'aspect de l'empois. Il se dissout dans beaucoup d'eau et dans les acides; sa réaction est fortement alcaline; il attire l'acide carbonique de l'air. Il n'a pas été autrement examiné.

Alloxanate neutre de chaux : $2(C^4AzHO^4, HO) + 2(CaO, 4HO)$. — En mêlant une solution concentrée d'alloxanate neutre de potasse avec une solution de chlorure de calcium, il se dépose instantanément et sous forme d'une poudre blanche, cristalline, grenue. Il est plus soluble dans l'eau que le sel de baryte correspondant; il est insoluble dans l'alcool. A 100° les cristaux se décomposent en perdant de l'eau.

Alloxanate acide de chaux : $2(C^4AzHO^4, HO) + CaO, 4HO$. — Il s'obtient comme le sel acide de baryte. Ses cristaux s'effleurissent promptement à l'air. Sur l'acide sulfurique à la température ordinaire, il perd déjà de son eau de cristallisation. Il est soluble dans 20 parties d'eau ; cette solution est acerbe et amère ; il est également soluble dans l'alcool, et perd 5 équivalents d'eau à 100°.

L'alloxanate de magnésie : $2(C^4AzHO^4, HO) + 2(MgO, 4HO)$ s'obtient en mêlant une solution concentrée de chlorure de magnésium avec une solution concentrée d'alloxanate de potasse. Il ressemble par son aspect au quinate de chaux. Il est assez soluble dans l'eau et moins soluble dans l'alcool.

Acide alloxanique et protoxyde de manganèse. — En précipitant l'acétate ou le sulfate de manganèse par l'alloxanate de potasse, M. Schlieper a obtenu un précipité qui, desséché à 100°, dans une atmosphère d'hydrogène, est une poudre blanche amorphe, assez soluble dans l'acide alloxanique.

Plusieurs analyses ont démontré que ce produit contenait encore de la potasse en quantité assez notable. C'était sans doute un mélange de mésoxalate de protoxyde de manganèse et d'alloxanate de potasse.

Les sels de cadmium se comportent, avec l'alloxanate de potasse, comme les sels de manganèse. Le cadmium métallique se dissout dans l'acide alloxanique avec dégagement d'hydrogène et formation d'un sel acide.

Alloxanate de zinc : $2(C^4AzHO^4, HO) + 3ZnO + 6HO$. — On peut obtenir ce sel soit directement, soit en précipitant un sel de zinc par l'alloxanate de potasse. Desséché, il a un aspect corné et peut se réduire en une poudre d'un blanc éclatant. Il est très-peu soluble dans l'eau ; il se dissout dans l'acide alloxanique pour former un sel acide et perd 8 équivalents d'eau par la dessiccation à 100°.

L'alloxanate acide de zinc : $2(C^4AzHO^4, HO) + ZnO, 3HO$ se prépare soit en dissolvant le sel précédent dans l'acide alloxanique, soit en traitant le carbonate de zinc par un excès d'acide. Dans les deux cas, on obtient une solution limpide du sel ; elle a une saveur très-sucrée, sans arrière-goût métallique. Évaporée spontanément, elle donne de petits cristaux mamelonnés. Ce sel est assez soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool.

L'alloxanate neutre de nickel : $C^4AzHO^4, HO + NiO, HO$ s'obtient en dissolvant dans l'acide alloxanique le carbonate de nickel

récemment précipité. La solution fortement acide se réduit dans le vide en une masse gommeuse verte qui, par une addition d'alcool, donne un sel floconneux vert; c'est l'alloxanate de nickel neutre. Mis en contact avec l'eau, ce sel est décomposé en un sel soluble et un sel insoluble.

Le sel soluble se réduit par la dessiccation en une masse verte, vitreuse, qui, desséchée à 100 degrés, a pour composition :

$$C^4AzHO^4, 3NiO + C^4AzHO^4, HO.$$

Le sel insoluble, obtenu en trop petite quantité, n'a pu être analysé.

Le protoxyde de cobalt, récemment précipité, se dissout facilement avec dégagement d'acide carbonique, dans une solution aqueuse d'acide alloxanique. L'alcool détermine dans la solution rouge ainsi obtenue, un précipité floconneux d'un blanc rougeâtre. Évaporée dans le vide, la liqueur se réduit en une masse gommeuse qui donne, au bout de cinq à six semaines, de petits cristaux d'un rouge rose, mamelonnés. Ce sel cristallin était insoluble dans l'alcool, et partiellement soluble dans l'eau. Desséché à 100°, il prit une couleur d'un bleu violet. Il paraît avoir pour formule :

$$C^4AzHO^4, CoO + C^4AzHO^4, HO.$$

Alloxanate de mercure : $2(C^4AzHO^4, HO) + 2HgO + HO$. Il s'obtient en dissolvant le carbonate de mercure dans une solution aqueuse d'acide alloxanique. On précipite par l'alcool absolu. La solution se décompose facilement à chaud, elle se trouble et laisse déposer un sel de protoxyde de mercure sous forme d'une poudre écailleuse. Le précipité obtenu par l'alcool présente, après la dessiccation, une poudre d'un blanc éclatant, insoluble dans l'eau. Ce sel devient anhydre à 100°.

Alloxanate triatomique de plomb : $C^4AzHO^4, 3PbO + C^4AzHO^4, HO$. On l'obtient en mêlant une solution d'acide alloxanique avec une solution d'acétate basique de plomb. Le précipité volumineux qui se forme est insoluble dans l'eau. Desséché dans le vide, c'est une poudre blanche d'un éclat nacré, anhydre après dessiccation à 100°.

L'alloxanate acide de plomb : $2(C^4AzHO^4, HO) + PbO, HO$, s'obtient en dissolvant dans l'acide alloxanique le carbonate de plomb récemment précipité; l'addition d'un peu d'alcool hâte sa précipitation.

Le sel cristallise en aiguilles soyeuses, groupées en mamelons. Il est assez soluble dans l'eau ; il se décompose par l'alcool en acide alloxanique et en quadralloxanate de plomb triatomique. Par la dessiccation, il perd, quoique très-lentement, 2 équivalents d'eau, et jaunit sans cependant éprouver de décomposition.

Quadralloxanate de plomb triatomique : $4(C^4AzHO^4, HO) + 3PbO, 4HO$. On l'obtient en précipitant une solution d'alloxanate de plomb acide par de l'alcool absolu. Le précipité ainsi obtenu est blanc, caséeux, déliquescent, et doit être promptement desséché dans le vide. Il est soluble dans les acides, en partie soluble dans l'eau, et se décompose en sel acide et en sel neutre. A 100° il perd, quoique très-lentement, 6 équivalents d'eau.

Alloxanate neutre de plomb : C^4AzHO^4, HO, PbO. — En traitant le sel précédent par l'eau, on obtient l'alloxanate acide de plomb en dissolution, et le sel neutre comme résidu, sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau.

Alloxanate neutre de cuivre : $C^4AzHO^4, HO + CuO, 3HO$. — Lorsqu'on traite un excès de carbonate de cuivre récemment précipité par l'acide alloxanique, on obtient une solution d'un vert foncé ; abandonnée quelque temps à l'air, elle se trouble et laisse déposer un précipité abondant d'un vert bleuâtre, qui est un sel basique ; la liqueur filtrée se réduit par l'évaporation en une masse amorphe, d'un vert foncé. Pour obtenir ce sel neutre cristallisé, il faut ajouter à la solution verte, aussitôt après sa filtration, un excès d'acide alloxanique, jusqu'à ce que la couleur verte foncée soit changée en bleu clair.

Par l'évaporation spontanée, on obtient de beaux mamelons bleus. Ce sel est soluble dans 5 à 6 parties d'eau ; la solution chaude verdit, et l'alcool en précipite des flocons verts ; à 100°, le sel cristallisé ne perd pas encore son eau, bien que les cristaux deviennent opaques et verts.

Alloxanate basique de cuivre : $C^4AzHO^4, 3CuO + C^4AzHO^4, HO$, desséché à 100°. — La formation de ce sel vient d'être indiquée ; après dessiccation, il se présente sous forme d'une poudre verte bleuâtre, insoluble dans l'eau.

M. Schlieper n'a pu réussir à obtenir un éther alloxanique.

245. — Sur un nouveau produit de décomposition de l'urée ; par MM. Wöhler et Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 371).

En soumettant l'urée pure et bien desséchée à une distillation lente, on remarque que la plus grande partie se transforme, non en acide cyanurique, mais en un corps nouveau qui appartient à la série des combinaisons melloniques. A l'état sec, ce produit a l'aspect d'une poudre d'un blanc éclatant, semblable à de la craie, tout à fait insoluble dans l'eau bouillante ; il est très-soluble dans les alcalis et les acides, d'où il est séparé par la neutralisation. Par une action prolongée de ces dissolvants, il se change en ammoniaque et en acide cyanique. Chauffé, il laisse un résidu d'un jaune citron, qui, par une chaleur plus forte, se décompose en cyanogène et en azote.

Ce composé a pour formule $C^6Az^4,4HO$.

Cette formule peut fournir matière à de nombreuses interprétations ; mais l'étude seule des propriétés chimiques de ce nouveau produit permettra de prononcer sur sa constitution et son analogie plus ou moins grande avec les composés melloniques.

246. — Sur l'éther sulfureux ; par MM. Ebelmen et Bouquet (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1592).

L'action de l'alcool sur le chlorure de soufre a permis de préparer un nouvel éther, l'éther sulfureux. Voici dans quelles circonstances il se produit :

Quand on verse de l'alcool absolu sur du protochlorure de soufre, il y a dégagement de chaleur, formation de gaz acide chlorhydrique et dépôt de soufre. En continuant à ajouter de l'alcool jusqu'à ce que toute réaction ait cessé, puis distillant le mélange, il passe d'abord, vers 80 degrés, un produit abondant, qui n'est que de l'alcool acidifié par de l'acide chlorhydrique. En continuant à chauffer, la température du liquide s'élève rapidement ; il s'éclaircit par la fusion du soufre qu'il tenait en suspension, se colore en brun rouge, et abandonne entre 150 et 170 degrés un produit que l'on recueille à part. Il reste dans la cornue un dépôt considérable de soufre fondu.

Le liquide distillé entre 150 et 170 degrés ayant été rectifié jusqu'à ce que son point d'ébullition devînt fixe, on a obtenu ainsi un liquide limpide et incolore, d'une odeur éthérée particulière, un peu analogue à celle de la menthe, d'une saveur fraîche d'abord, brû-

lante ensuite, et qui laisse un arrière-goût sulfureux. Il bout à 160 degrés.

Sa densité est de 1,085 à 16 degrés; il se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. L'eau précipite ces dissolutions, et ne redissout le dépôt que très-lentement, en prenant une odeur très-forte d'acide sulfureux.

L'éther, préparé depuis longtemps et conservé dans des flacons mal bouchés, éprouve aussi une décomposition analogue de la part de l'air humide.

L'analyse de ce produit a conduit à la formule

$$SO^2, C^4H^5O,$$

qui représente 2 volumes de vapeur. La densité calculée serait 4,76. L'expérience a donné un nombre presque identique, 4,77.

247. — Sur l'éther hydriodique; par M. Marchand (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIII, p. 186).

M. Marchand propose une méthode nouvelle pour préparer l'éther hydriodique. Il conseille de dissoudre 50 grammes d'iode dans 200 ou 300 grammes d'alcool absolu; il fait descendre ensuite dans ce mélange un fragment de phosphore suspendu à l'extrémité d'un fil de platine qui traverse le bouchon du flacon.

Tous les chimistes qui ont eu lieu d'étudier cette préparation savent qu'elle réussit très-bien en n'ajoutant d'abord à l'alcool mélangé d'iode qu'une très-petite quantité de phosphore; on arrive ensuite par des additions successives à introduire tout le phosphore nécessaire à la réaction.

M. Marchand signale l'existence d'un acide organique ioduré dans le résidu acide de la cornue, où le mélange d'alcool, d'iode et d'éther a été distillé; il a constaté, en outre, que le produit rouge qui fait partie du même résidu consiste en phosphore pur.

L'analyse de l'éther hydriodique a donné à M. Marchand des nombres qui s'accordent très-bien avec la formule C^4H^5I depuis longtemps admise; la densité de sa vapeur $= 5,417$.

248. — Sur l'éther cyanique de l'alcool et du méthylène; par MM. Wöhler et Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 370).

En saturant l'alcool ou l'éther par des vapeurs d'acide cyanique,

il ne se forme pas seulement de l'éther cyanurique; ce dernier se dépose, il est vrai, en cristaux. Mais le liquide surnageant renferme encore un composé que MM. Wöhler et Liebig considèrent comme de l'éther cyanique. Ce n'est en réalité qu'une combinaison de l'acide cyanique tout entier C^2AzO, HO, avec la molécule intacte de l'alcool C^4H^5O, HO. Ce nouveau corps cristallise en lamelles transparentes très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; il est en outre très-fusible et volatil. L'acide cyanique forme un composé analogue avec l'alcool méthylique.

$$C^2AzO, HO + C^2H^3O, HO.$$

249. — Sur une nouvelle production d'uréthane; par M. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 629).

L'éther carbonique peut être substitué à l'éther chloroxicarbonique dans la préparation de l'uréthane.

La meilleure manière d'opérer est la suivante : On met l'éther carbonique pur avec son volume d'ammoniaque liquide dans un flacon bouché et on abandonne l'expérience à elle-même jusqu'à ce que l'éther ait complétement disparu. En évaporant le liquide alcalin dans le vide sec, on obtient pour résidu une substance parfaitement bien cristallisée qui présente toutes les propriétés de l'uréthane dont elle possède en outre la composition.

La formation de l'uréthane, au moyen de l'éther carbonique, est facile à comprendre : 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque réagit ici sur 1 équivalent d'oxygène de l'éther carbonique; il y a production d'eau, et, par suite, d'alcool qui est éliminé.

On a donc

$$2(CO^2, C^4H^5O) + AzH^3 = \underbrace{CO^2, CO, AzH^2, C^4H^5O}_{\text{Éther carbamique.}} + C^4H^5O, HO.$$

Nous représentons l'uréthane comme un éther particulier qui correspond dans la série carbonique à l'éther oxamique de M. Balard : l'acide carbamique a pour formule :

$$CO^2, CO, AzH^2.$$

250. — De l'action de l'iode sur le xanthogénate de potasse (sulfocarbovinate); par M. Zeise (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 304).

On sait qu'en tête des découvertes remarquables que M. Zeise a

faites sur les composés sulfurés de l'alcool se trouve la série des xanthogénates. Ces sels correspondent aux carbovinates, seulement le sulfure de carbone y remplace l'acide carbonique. Le xanthogénate de potasse s'exprime par :

$$2CS^2 + C^4H^5O + KO.$$

M. Zeise vient de découvrir l'éther de cette série, l'éther sulfocarbonique :

$$CS^2, C^4H^5O.$$

On prépare d'abord du xanthogénate de potasse en ajoutant à une solution de 1 partie de sulfide de carbone dans 18 à 20 parties d'alcool anhydre, de l'hydrate de potasse pulvérisé, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un très-faible excès de sulfure de carbone. La liqueur éclaircie est ensuite rapidement filtrée et renfermée dans un flacon, à large ouverture, entouré de glace. Au bout de quelques heures il s'y dépose une masse cristalline de xanthogénate de potasse qu'on laisse égoutter sur un filtre, et qu'on lave à l'alcool froid. Le sel ainsi obtenu est mêlé avec un peu d'alcool; on ajoute alors au mélange de l'iode bien pulvérisé qu'on introduit par petites portions et en agitant sans cesse. Il se sépare un corps salin, du soufre, et au-dessus s'amasse un liquide d'un jaune opalin, qui brunit par l'addition de nouvelles quantités d'iode; cette coloration indique un excès d'iode qu'on fait disparaître par l'addition d'un peu de xanthogénate de potasse. On laisse reposer le mélange vingt-quatre heures; pendant cet intervalle le corps oléagineux augmente; on filtre le tout et on lave à l'alcool.

Le produit filtré est réduit par la distillation jusqu'à environ un quart. Dans le résidu se trouve alors un corps solide dont on décante la liqueur claire surnageante; on jette la partie solide sur un filtre, on la laisse égoutter et on la lave avec un peu d'alcool. Le liquide de lavage et le liquide décanté sont distillés sur un bain d'huile. A 150 degrés on enlève le produit distillé, et on continue la distillation presque jusqu'à siccité.

Le résidu de la cornue présente une masse d'un brun foncé qu'on abandonne, tandis que le produit distillé consiste en un corps oléagineux, d'un jaune opalin, qui renferme l'éther de M. Zeise. Le produit oléagineux est rectifié, et les dernières portions de la distillation sont mélangées avec 4 ou 5 fois leur poids d'eau; on voit se séparer une grande quantité d'un corps oléagineux d'un jaune

pâle, qui n'est guère plus pesant que l'eau ; c'est l'éther, qu'on doit priver de l'eau aussi exactement que possible et qu'on laisse ensuite au contact du chlorure de calcium. L'éther est enfin séparé du chlorure de calcium par la filtration et distillé une dernière fois : la distillation s'effectue alors constamment vers 220 degrés. Elle peut être poussée jusqu'à siccité sans qu'il reste autre chose dans la cornue qu'une tache peu considérable. Ce produit de distillation est alors de l'éther sulfocarbonique pur.

L'éther sulfocarbonique est un liquide clair, d'un jaune opalin avec une odeur forte qui n'est pas désagréable. Sa saveur est douceâtre, sa réaction neutre; il ne s'épaissit pas à —20 degrés ; il n'est inflammable qu'après avoir été fortement chauffé. Sa flamme exhale une odeur d'acide sulfureux.

La densité = 1,0703 à 18 degrés. Son point d'ébullition varie entre 210 et 212 degrés.

Il est tout à fait insoluble dans l'eau; miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther; il dissout l'iode. Le potassium et le sodium sont à peu près sans action sur lui à la température ordinaire; à chaud il ne se manifeste qu'un faible dégagement de gaz. L'acide nitrique concentré produit au bout de quelques instants une réaction vive.

En ajoutant de l'éther sulfocarbonique à une solution alcoolique de potasse et en l'abandonnant de 6 à 10 heures dans un vase fermé, on le voit se prendre en une masse blanche, pulvérulente, cristalline. La solution a une odeur de mercaptan manifeste. En effet, il se forme du carbonate de potasse et du mercaptan.

Pendant l'action de l'iode sur le xanthogénate de potasse, il se produit, outre l'éther sulfocarbonique, une combinaison probablement formée de carbone, d'oxygène et d'iode, qui se trouve dans la liqueur alcoolique séparée. Mais M. Zeise ne l'a pu obtenir en quantité suffisante pour en faire l'analyse ou un examen plus détaillé.

Nous rappellerons ici que M. Schweizer (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 283) a fait connaître un produit très-intéressant qui se rattache à l'éther de M. Zeise, et qui ne diffère que par la substitution de 1 équivalent de soufre à 1 équivalent d'oxygène. Le composé de M. Schweizer se représente en effet par une combinaison de sulfure de carbone avec l'éther sulfhydrique.

CS^2, C^4H^5S, éther de M. Schweizer.
CS^2, C^4H^5O, éther de M. Zeise.

251. — Recherches sur les éthers chlorés ; par M. Malaguti (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 746).

Ce travail fait suite aux recherches considérables dont les éthers ont été l'objet, et auxquelles M. Malaguti a si fortement contribué. Les faits qu'il renferme sont d'abord relatifs aux éthers perchlorés.

Le résultat le plus général qu'il ait obtenu, c'est que la molécule des éthers composés est atteinte aussi profondément que possible par l'action du chlore, ainsi que M. Regnault en a donné le premier exemple pour plusieurs séries éthérées.

Le produit de chloruration est ensuite étudié par M. Malaguti, qui en observe soigneusement les métamorphoses au contact de quelques réactifs : la potasse, l'ammoniaque, l'alcool. L'étude des mêmes réactions, primitivement faite par l'auteur sur l'éther perchloré de M. Regnault C^4Cl^5O, lui a permis de retrouver les phénomènes de décomposition qui sont propres à la molécule éthérée simple, au sein même des décompositions complexes qui caractérisent les éthers composés.

Ces recherches, exécutées avec soin sur un sujet que l'auteur pouvait manier avec une autorité particulière, n'ont encore paru qu'en extraits fort abrégés que nous reproduisons intégralement.

« Je puis, dit M. Malaguti, tracer en deux mots l'histoire de l'éther chlorosuccinique, découvert par M. Cahours. Que l'on se figure l'éther chlorosuccinique comme étant formé de deux molécules d'éther chlorocarbonique et d'une molécule complémentaire :

$C^{10}Cl^{10}O^6$ 2 éther chlorocarbonique ;
$C^6Cl^3O^2H$ molécule complémentaire (chlorosuccide) ;
$C^{16}Cl^{13}O^8H$ éther chlorosuccinique ;

et l'on s'expliquera pourquoi il présente toutes les réactions, sans exception, de l'éther chlorocarbonique, avec la seule différence que l'on rencontre toujours la molécule complémentaire, qui tantôt prend la forme d'un anhydride, tantôt la forme d'un acide.

« L'éther chlorocarbonique, par l'action de l'alcool, donne naissance à deux éthers composés : l'éther carbonique et l'éther chloracétique. Eh bien, l'éther chlorosuccinique, dans les mêmes circonstances, donne naissance à de l'éther carbonique et à de l'éther chloracétique ; plus, à un éther qui dérive de la molécule complémentaire (éther chlorosuccique) :

$C^{16}Cl^{13}O^8H$, éther chlorosuccinique.

$2C^5Cl^5O^3$, éther chlorocarbonique.	$+ 4C^4H^6O^2 =$ alcool.	$2C^5H^5O^3$, éther carbonique ; $2C^8H^5O^4Cl^3$, éther chloracétique ; $4HCl$, acide chlorhydrique ;
$C^6Cl^3O^2H$, Chlorosuccide.	$+ 1C^4H^6O^2 =$ alcool.	$1C^{10}H^6O^3Cl^3$, éther chlorosuccique ; $1HO$, eau.

« Il en est de même pour la potasse. Les éthers chlorocarbonique et chlorosuccinique, soumis à l'action de la potasse, donnent tous deux de l'acide formique et de l'acide carbonique; mais, dans le cas de l'éther chlorosuccinique, on obtient, de plus, le même acide que l'on a obtenu par l'action de l'alcool :

$C^{16}Cl^{13}O^8H$, éther chlorosuccinique.

$2C^5Cl^5O^3$, éther chlorocarbonique.	$+ 18KO + 2HO =$ potasse. eau.	$6CO^3K$, carbonate de potasse ; $2C^2O^4HK$, formiate de potasse ; 10 ... KCl, chlorure de potass.;
$C^6Cl^3O^2H$, Chlorosuccide.	$+ 1KO \ldots =$	$1C^6O^4HKCl^3$, chlorosuccate de potasse.

« L'action de l'ammoniaque est la même sur l'éther chlorocarbonique et sur l'éther chlorosuccinique; car, dans les deux cas, on obtient du chlorocarbétamide et un sel ammoniacal. Dans le cas de l'éther chlorosuccinique, l'acide du sel ammoniacal provient de la molécule complémentaire, qui est devenue azotée.

$C^{16}Cl^{13}O^8H$, éther chlorosuccinique.

$2C^5Cl^5O^3$, éther chlorocarbonique.	$+ 6H^3Az =$ ammoniaq.	$C^{10}Cl^7O^3Az^3H^6$, chlorocarbétamide ; $3ClAzH^4$, chlorure d'ammonium ; $3 \ldots\ldots$ Oxygène ;
$C^6Cl^3O^2H$, Chlorosuccide.	$+ 2H^3Az =$ ammoniaq.	C^6Cl^8OAz, H^4AzO, H^3O^3, chlorazosuccate d'ammoniaque hydraté.

« Je dirai, enfin, que l'éther chlorosuccinique, ainsi que l'éther chlorocarbonique, exposés à l'action décomposante de la chaleur, donnent de l'aldéhyde chloré, de l'acide carbonique et du sesquichlorure de carbone; mais l'éther chlorosuccinique donne, de plus, la molécule complémentaire sous sa forme primitive, c'est-à-dire sous la forme d'un aldéhyde.

$C^{16}Cl^{13}O^8H$, éther chlorosuccinique.

$2C^5Cl^5O^3$, éther chlorocarbonique.	$+$ Chaleur $=$ 290°	$2CO^2$, acide carbonique ; $C^4O^2Cl^4$, aldéhyde chloré ; C^4Cl^6, sesquichlorure de carbone ;
$C^6Cl^3O^2H$, Chlorosuccide.	$+$ Chaleur $=$	$C^6O^2Cl^3H$, chlorosuccide.

« Voici maintenant deux tableaux qui résument tous les faits principaux qui constituent le travail sur les éthers chlorés en général.

Tableau I, *représentant les propriétés comparées du sesquichlorure de carbone et de l'éther perchloré.*

SESQUICHLORURE DE CARBONE C^4Cl^4, Cl^2.	ÉTHER PERCHLORÉ C^4Cl^3O, Cl^2.
A une température élevée, il se décompose en chlore et en chloréthose, C^4Cl^4.	A une température élevée, il se décompose en chlore et en chloroxéthose C^4Cl^3O, qui réagit en présence du chlore naissant, et donne : C^2Cl^3, sesquichlorure de carbone ; C^2Cl^2O, aldéhyde chloré.
Par le sulfure de potassium, il met en liberté le chloréthose.	Par le sulfure de potassium, il met en liberté le chloroxéthose.
Le chloréthose, en présence du chlore et de la lumière directe, reproduit le sesquichlorure de carbone, ou chlorure de chloréthose, C^4Cl^4, Cl^2.	Le chloroxéthose, en présence du chlore et de la lumière directe, reproduit l'éther perchloré, ou chlorure de chloroxéthose, C^4Cl^3O, Cl^2.
Le chloréthose, en présence de l'eau, du chlore et de la lumière directe, se transforme en sesquichlorure de carbone, ou chlorure de chloréthose, et en acide chloracétique.	Le chloroxéthose, en présence de l'eau du chlore et de la lumière directe, se transforme en éther perchloré, ou chlorure de chloroxéthose, et en acide chloracétique.
Le chloréthose, en présence du brome et de la lumière directe, se transforme en bromure de chloréthose, C^4Cl^4, Br^2.	Le chloroxéthose, en présence du brome et de la lumière directe, se transforme en bromure de chloroxéthose, C^4Cl^3O, Br^2.
Le bromure de chloréthose se tranforme, soit par la chaleur, soit par les sulfures alcalins, en brome et en chloréthose.	Le bromure de chloroxéthose se transforme, soit par la chaleur, soit par les sulfures alcalins, en brome et en chloroxéthose.

Tableau II, *représentant les produits caractéristiques fournis par tous les éthers perchlorés connus, soumis à l'action des réactifs suivants.*

	ALCOOL.	POTASSE.	AMMONIAQUE.	CHALEUR.
$C^5Cl^5O^3$..... Éther chlorocarbonique.	$C^5H^5O^3$..... Ether carbonique. $C^8Cl^8H^5O^4$..... Ether chloracétique.	CO^2..... Acide carbonique. $C^2O^4H^2$..... Acide formique.	$C^{10}Cl^7O^3Az^3H^6$.. Chlorocarbétamide. ..... Acide non examiné.	$C^4Cl^4O^2$. Aldéhyde chloré. C^4Cl^6. Sesquichl. de carb. CO^2. Acide carbonique.
$C^6Cl^5O^4$..... Éther chloroxalique.	$C^6H^5O^4$..... Ether oxalique. $C^8Cl^3H^5O^4$..... Ether chloracétique. $C^8Cl^5O^7$..... Chloroxéthide.	C^2O^4H..... Amide oxalique. $C^4Cl^3HO^4$..... Acide chloracétique.	$C^8Cl^5O^6AzH^2$... Chloroxétamide ..... Amide non examiné. ..... Acide non examiné.	$C^4Cl^4O^2$. Aldéhyde chloré. $Cl^2C^2O^2$. Phosgène. CO. Oxyde de carbone.
$C^8Cl^8O^4$..... Éther perchloracétique.	$C^8Cl^3H^5O^4$..... Ether chloracétique.	$C^4Cl^3HO^4$..... Acide chloracétique.	$C^4Cl^3O^2AzH^2$... Chloracétamide.	$C^4Cl^4O^2$. Aldéhyde chloré.
$C^{16}Cl^{13}O^8H$..... Éther chlorosuccin.	$C^5H^5O^3$..... Ether carbonique. $C^8Cl^3H^5O^4$..... Ether chloracétique. $C^{10}Cl^3H^6O^3$..... Ether chlorosuccique.	CO^2..... Acide carbonique. $C^2O^4H^2$..... Acide formique. $C^6Cl^3H^2O^3$..... Acide chlorosuccique.	$C^{10}Cl^7O^3Az^3H^6$.. Chlorocarbétamide. C^8Cl^8OAzH.... Acide chlorazosucciq.	$C^4Cl^4O^2$. Aldéhyde chloré. C^4Cl^6. Sesquichl. de carbone. CO^2. Acide carbonique. $C^6Cl^3HO^2$. Chlorosuccide.
$C^6Cl^6O^4$ (*).... Ether chloroformique.	?	CO^2..... .... Acide carbonique. $C^4Cl^3HO^4$..... Acide chloracétique.	$C^4Cl^3O^2AzH^2$... Chloracétamide. $C^2Cl^2O^7$..... Phosgène.	?

(*) Les réactions de l'éther chloroformique ont été découvertes par M. Cloez.

« On remarquera, dans le premier tableau, qui a trait à la première partie de ce Mémoire, deux séries parallèles de faits tendant à faire saisir l'analogie qui paraît exister entre le sesquichlorure de carbone de M. Faraday et l'éther perchloré de M. Regnault.

« Si l'analogie entre ces deux corps est acceptée, il est permis de douter qu'il y ait encore de l'analogie entre l'éther perchloré et l'éther sulfurique d'où il dérive, puisque jusqu'à présent les chimistes n'admettent pas d'analogie entre l'éther sulfurique et le sesquichlorure de carbone.

« On remarquera dans le second tableau, qui résume la dernière partie de ce Mémoire, les produits caractéristiques des réactions provoquées par quatre agents sur tous les éthers perchlorés connus, et tendant à faire ressortir le lien de famille qui réunit tous ces corps, si peu connus jusqu'à présent.

« Ainsi, tous les éthers perchlorés se décomposent par le simple contact avec l'alcool, et un des produits constants de cette décomposition est l'éther chloracétique.

« Tous les éthers perchlorés se décomposent par l'action des alcalis, et un des produits constants de cette décomposition est l'acide chloracétique, ou son dérivé, l'acide formique.

« Tous les éthers perchlorés se décomposent par l'action de la chaleur, et un des produits constants de cette décomposition est l'aldéhyde chloré.

« Il n'y a pas un éther perchloré qui, sous l'action de l'ammoniaque, ne s'amidise sans dégagement d'eau; mais, ici, l'instabilité que la matière a acquise, en changeant son hydrogène pour du chlore, intervient et trouble l'uniformité que l'on remarque pour les autres actions. Peut-être que le degré d'instabilité de chaqne éther perchloré, se liant avec la nature plus ou moins complexe de l'éther composé normal correspondant, explique la différence des résultats, et, dans quelques cas, l'impossibilité de les prévoir. En effet, les éthers perchloracétique et chloroformique, qui dérivent d'éthers composés à acide monobasique, présentent des résultats semblables, très-simples, et tels qu'ils peuvent être prévus; mais les autres éthers perchlorés, qui dérivent d'éthers composés à acide polybasique, donnent, par l'action de l'ammoniaque, des résultats imprévus et très-complexes. »

252. — Note sur l'éther chloroformique de l'alcool et sur les produits qui en dérivent; par M. Cloez (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 69). — **Action du chlore sur l'éther acétique de l'alcool et sur l'acétate de méthylène;** par le même (*ibid.*, t. XXI, p. 873). — **Sur la composition de l'éther perchloracétique;** par M. Leblanc (*ibid.*, t. XXI, p. 925).

Bien que M. Malaguti s'occupât avec suite de l'étude des éthers perchlorés, M. Cloez s'est livré à quelques exercices chimiques sur les mêmes combinaisons. Voici les détails que fournit M. Cloez sur l'éther perchloroformique. La molécule primitive de l'éther formique qui s'exprime par C^2HO^3, C^4H^5O, donne par l'action du chlore sec employé en excès un produit ultime dans lequel tout l'hydrogène est remplacé par du chlore. C^2ClO^3,C^4Cl^5O : c'est un liquide incolore, d'une odeur suffocante, d'une saveur désagréable, et qui devient d'une acidité insupportable ; il bout vers 200 degrés. Sa densité est de 1,705. La densité de sa vapeur n'a pu être déterminée à cause de son altération par la chaleur.

Sa décomposition dans l'eau, par les alcalis et par l'ammoniaque, se caractérise par un retour constant aux produits chloracétiques. Il se fait en même temps de l'acide carbonique et de l'acide hydrochlorique ; avec l'eau les trois acides chloracétique, carbonique et hydrochlorique prennent naissance, ainsi que l'on peut s'en rendre compte par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Éther perchloroformique.}}{C^2ClO^3, C^4Cl^5O} + 4HO, =$$

$$= \underset{\text{Acide chloracétique.}}{C^4Cl^3O^3, HO} + 2CO^2 + 3HCl.$$

Les alcalis donnent avec l'éther perchloré de M. Cloez un mélange de chloracétate, de chlorure et de carbonate ; l'ammoniaque donne, indépendamment du chlorure et du carbonate, un produit particulier, *la chloracétamide;* cette dernière substance se forme aux dépens de l'acide chloracétique et de l'ammoniaque par une élimination d'eau.

$$C^4Cl^3O^3, HO + AzH^3 = C^4Cl^3O^2, AzH^2 + 2HO.$$

Cette décomposition de la molécule éthérée s'interprète très-simplement, si l'on se rappelle la production de l'acide chloracétique

signalée par MM. Kolbe et Malaguti. L'éther chloroformique donne en se détruisant les produits de décomposition de l'acide formique par le chlore, lesquels aboutissent aux acides carbonique et chloroxycarbonique. Quant à la molécule éthérée modifiée par le chlore, elle engendre l'acide chloracétique et les produits qui en dérivent.

Voici d'ailleurs quelques détails sur *la chloracétamide :*

La chloracétamide se dépose d'une dissolution éthérée en paillettes nacrées d'une grande blancheur; son odeur est aromatique et assez agréable; elle a une saveur sucrée très-prononcée. Elle fond à 135 degrés; une portion se volatilise et se sublime avant de fondre. Son point d'ébullition est supérieur à 230 degrés; elle distille sans altération. L'air ne l'altère pas; elle ne donne pas d'ammoniaque quand on la broie avec la potasse solide; mais si on la chauffe avec la potasse en dissolution dans l'alcool, elle perd son azote à l'état d'ammoniaque, et il reste un chloracétate dans la liqueur si l'ébullition n'a pas été trop prolongée. L'ammoniaque liquide la dissout par l'ébullition; il y a formation de sel ammoniac, et il se dépose une matière huileuse qui se concrète par le refroidissement; par l'évaporation de la liqueur, on obtient une matière amère déliquescente, indéterminée. L'acide nitrique donne lieu aussi à une substance particulière que M. Cloez se propose d'étudier.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur la chloracétamide, on enlève un équivalent d'hydrogène, qui se trouve remplacé par un équivalent de chlore.

$$C^4Cl^3O^2,\ AzH^2 + 2Cl = C^4Cl^4O^2AzH + HCl.$$

C'est un produit acide (*acide chloracétamique*) qui se dissout à froid dans les lessives ammoniacale ou potassique et forme des sels cristallisés.

En cherchant à reproduire la chloracétamide à l'aide de l'éther acétique perchloré, M. Cloez a eu lieu de remarquer que ce dernier produit soumis à la distillation n'avait pas un point d'ébullition constant. La température s'élève de 105 à 280 degrés; il se fait une véritable décomposition, que les expériences de M. Leblanc, sur la même combinaison, avaient permis de soupçonner.

M. Cloez ajoute que les liquides bouillants à une température supérieure à 120 degrés doivent être considérés comme des mélanges d'aldéhyde chloré $C^4Cl^4O^2$ avec une petite quantité d'éther acétique à 7 équivalents de chlore. M. Leblanc a fait remarquer sur ce der-

nier fait que M. Cloez ne s'était pas placé dans des conditions tout à fait semblables à celles où il avait opéré. En effet, on ne peut obtenir de l'éther acétique à 7 équivalents de chlore : $C^4Cl^3O^3,C^4HCl^4O = C^8Cl^7HO^4$ qu'autant que tout l'hydrogène de l'éther acétique n'a pas été substitué.

M. Cloez termine ces diverses communications par un fait intéressant.

Il a épuisé l'action du chlore sec sur l'éther acétique du méthylène, qui est, comme on le sait, un isomère de l'éther formique de l'alcool.

$$C^4H^3O^3, C^2H^3O = C^6H^6O^4.$$
Éther acétique du méthylène.

$$C^2HO^3, C^4H^5O = C^6H^6O^4.$$
Éther formique de l'alcool.

Il est parvenu à produire avec ces deux isomères un terme de chloruration tout à fait identique; $C^6Cl^6O^4$, c'est-à-dire que ces deux composés produisent avec le chlore de l'éther perchloroformique. Ce fait est du même ordre que celui qui s'observe dans l'étude comparative de la liqueur des Hollandais C^4H^3Cl,HCl et de son isomère, l'éther hydrochlorique monochloré. $C^4H^4Cl^2$: l'action ultime du chlore conduit comme M. Regnault l'a démontré, à un produit identique, le sesquichlorure de carbone C^4Cl^6.

253. — Note sur l'acide chloracétique; par M. Kolbe (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 145).

M. Kolbe, qui a déjà signalé une production très-remarquable d'acide chloracétique, en exposant le chlorure de carbone à l'action simultanée de l'eau, du chlore et de la lumière solaire, a noté encore plusieurs faits intéressants au sujet de ce même acide. Il transforme le chloral en acide acétique à l'aide de l'acide nitrique fumant, ou d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide hydrochlorique.

M. Kolbe a constaté la transformation de l'acide chloracétique en acide acétique, à l'aide de l'amalgame de potassium; mais il faut employer au moins 6 équivalents de potassium pour 1 équivalent d'acide chloracétique, et, chose remarquable, si la proportion de potassium est moindre, on cherche vainement l'acide acétique parmi les produits de la réaction. Il se forme sans doute des produits inter-

médiaires dans lesquels la substitution de l'hydrogène au chlore est successive.

Le zinc se dissout aussi dans l'acide chloracétique, sans aucun dégagement d'hydrogène; bien qu'il se forme du chlorure de zinc, il se produit en outre un sel particulier auquel M. Kolbe est disposé à attribuer la composition suivante :

$$C^4Cl^2HO^3, ZnO.$$

Ce serait de l'acide acétique bichloré, ou bien encore de l'acide chloracétique qui aurait échangé 1 équivalent de chlore contre 1 équivalent d'hydrogène.

254. — Procédé pour découvrir dans le vinaigre une petite quantité d'acide sulfurique en mélange; par M. Boettger (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 254).

Le vinaigre est souvent falsifié avec de l'acide sulfurique. Dans ce cas, un sel de baryte soluble ne saurait être employé comme réactif, puisqu'il serait en même temps précipité par les sulfates que tout vinaigre renferme naturellement.

M. Boettger propose donc de mettre à profit l'observation suivante :

En versant dans du vinaigre non falsifié quelques gouttes d'une solution concentrée de chlorure de calcium, il ne se manifeste pas le moindre trouble; la quantité des sulfates naturels est si minime, que le sel calcaire n'est décomposé ni à chaud ni à froid; mais il en est tout autrement lorsque le vinaigre contient de l'acide sulfurique libre : si l'on ajoute du chlorure de calcium cristallisé à du vinaigre contenant $\frac{1}{1000}$ d'acide sulfurique, et si l'on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition, on remarque par le refroidissement un dépôt de sulfate de chaux. Quand le vinaigre contient une quantité d'acide sulfurique plus considérable, le dépôt se forme déjà avant le refroidissement de la liqueur.

255. — Méthode pour doser le plomb et l'acide acétique; par M. Dulk (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 352).

Tous les chimistes savent que pour doser l'oxyde de plomb, combiné avec un acide organique, il suffit de calciner la combinaison, et de traiter la masse refroidie par quelques gouttes d'acide nitrique.

Après une nouvelle calcination, le charbon se trouve complétement brûlé, et le plomb réduit par le charbon passe à l'état d'oxyde, qui peut être pesé. M. Dulk préfère employer comme moyen oxydant quelques cristaux de nitrate d'ammoniaque.

Pour doser l'acide acétique, combiné avec un oxyde métallique décomposable par l'hydrogène sulfuré, M. Dulk propose de traiter par le carbonate de baryte le liquide étendu et séparé du sulfure métallique par le filtre; on chauffe légèrement pour achever la réaction, puis on filtre et on ajoute un excès d'acide sulfurique; le poids de l'acide acétique est déduit du poids du sulfate de baryte obtenu.

256. — Sur les acétates basiques de plomb; par M. Wittstein (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIV, p. 181).

On admet que l'acide acétique se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb et donne un sel neutre, un sel sesquibasique, un sel tribasique, enfin un sel sexbasique renfermant 6 équivalents d'oxyde de plomb, pour un seul équivalent d'acide acétique. M. Wittstein a fait de nombreuses expériences pour fixer la composition de ces différents sels, et il est arrivé à constater que l'acétate de plomb sexbasique n'existe pas. Le sel auquel on avait donné ce nom n'est qu'un mélange d'acétate tribasique et d'oxyde de plomb.

Pour préparer l'acétate tribasique, il est nécessaire d'employer un grand excès d'oxyde de plomb. Le résidu insoluble dans l'acide acétique est de l'oxyde mélangé d'un peu de carbonate de plomb basique, formé par l'acide carbonique de l'air.

L'acétate de plomb tribasique cristallise en aiguilles groupées en étoiles. Ce sel est très-stable, et sa dissolution peut être évaporée à l'air; il ne s'y forme que peu de carbonate. Sa composition se représente exactement par la formule

$$C^4H^3O^3 + 3PbO + HO.$$

Le précipité obtenu en traitant une dissolution de ce sel par l'ammoniaque, ne renferme pas d'acide acétique après un lavage convenable; il se compose d'oxyde de plomb hydraté tout à fait pur.

M. Wittstein a reconnu que l'acétate neutre et l'acétate tribasique peuvent s'unir et donner des combinaisons intermédiaires; pour préparer ces sels intermédiaires, il faut toujours employer une quantité d'oxyde de plomb plus grande que celle contenue dans le sel

formé ; enfin il est convenable d'éviter autant que possible le contact de l'air.

257. — Mémoire sur quelques combinaisons dérivées du perchlorure de carbone ; par M. Kolbe, de Marbourg (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 145).

Quelques recherches de M. Kolbe sur le sulfure de carbone CS^2 et le chlorure correspondant CCl^2 ont déjà fait connaître des réactions fort intéressantes. L'étude suivie du même sujet (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 281), vient de le conduire à des résultats qui composent un des Mémoires les plus neufs et les plus curieux de la chimie organique.

Le point de départ des recherches de M. Kolbe se trouve dans l'examen d'un produit découvert, il y a trente ans, par MM. Berzelius et Marcet. Ce composé, qui se représente très-bien par une combinaison intime d'acide sulfureux et de perchlorure de carbone SO^2, CCl^2 fut primitivement obtenu en faisant réagir l'eau régale sur le sulfure de carbone.

M. Kolbe a reconnu que cette combinaison, qu'il est impossible de former par l'union directe de l'acide sulfureux, prend naissance lorsque l'on met le sulfure de carbone au contact du chlore humide.

Nous donnerons plus loin la préparation détaillée.

Voici d'abord la définition nouvelle du sulfite de perchlorure de carbone :

$$SO^2, CCl^2.$$

C'est un corps blanc, cristallin, volatil, soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone ; sa solution alcoolique est précipitée par l'eau. Il fond vers 135 degrés, bout à 170° et peut être distillé. Il a une odeur caractéristique si pénétrante qu'on la reconnaît partout, même en très-petite quantité ; il excite le larmoiement, et laisse une sensation pénible dans le gosier, sans produire cependant aucun effet nuisible. Une solution alcoolique récemment préparée est à peine troublée par le nitrate d'argent ; ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'il se forme un précipité de chlorure d'argent qui augmente par l'exposition à l'air.

Le composé sec ne réagit pas sur le papier de tournesol ; humide, il le rougit aussitôt en se décomposant partiellement. Il a l'aspect du

camphre et se sublime, comme celui-ci, en vases clos, sous forme de petites tablettes incolores ayant l'éclat du diamant.

Ce sont de petites tables rhomboédriques. Le petit angle de la base se rapproche tellement de 60°, que par troncature des arêtes aiguës opposées il se forme un prisme à 6 pans presque réguliers.

Densité de la vapeur, trouvée = 7,43, représente 1 volume. Densité calculée = 7,51.

Quant à sa préparation, on l'obtient abondamment par le procédé suivant : On remplit à moitié un grand flacon de la capacité d'environ 6 litres, bouché à l'émeri, avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique propre à fournir le chlore ; on y ajoute ensuite du sulfide de carbone (environ 50 grammes) et le flacon est rapidement bouché. Ce mélange est d'abord abandonné au repos dans un endroit frais, plus tard on l'agite à diverses reprises; il est ensuite exposé pendant plusieurs jours à la température de 30°, jusqu'à ce que la plus grande partie du sulfide de carbone ait formé le composé nouveau. Cette réaction est hâtée par l'addition de 100 à 120 grammes d'acide nitrique du commerce. En soulevant le bouchon de temps en temps, on empêche le flacon de se briser.

Tout le contenu du flacon est soumis à la distillation dans un bain d'huile, et les produits très-volatils sont condensés dans un appareil réfrigérant à boules. On obtient du sulfide de carbone non décomposé, mêlé d'un liquide jaunâtre fétide ; il ne se dégage pas du tout de chlore. Après ces premiers produits, le sulfite de perchlorure de carbone distille et se condense sur les parois du tube réfrigérant : 50 grammes de sulfide de carbone donnent plus de 100 grammes du nouveau produit.

Le sulfite de perchlorure de carbone supporte une assez haute température. Ce n'est qu'au rouge sombre que ses vapeurs, dirigées à travers un tube incandescent, se décomposent; il se forme du chlorure de carbone CCl, du chlore et de l'acide sulfureux.

$$SO^2, CCl^2 = SO^2 + Cl + CCl.$$

Chauffé avec un grand excès d'acide sulfurique concentré, il se décompose en acide sulfureux, en acide chlorhydrique et en gaz chloroxycarbonique. Il éprouve une décomposition lente en acides chlorhydrique, sulfureux, sulfurique et carbonique, au contact de l'eau et de l'air atmosphérique humide.

Sulfite de chlorure de carbone SO^2,CCl. — En faisant arriver dans une solution alcoolique de sulfite de perchlorure de carbone SO^2,CCl^2, un courant d'acide sulfureux, il arrive un point où l'eau ne produit plus de précipité dans la liqueur alcoolique. Tout le sulfite de perchlorure est alors décomposé; il a perdu 1 équivalent de chlore en formant de l'acide sulfurique, de l'acide hydrochlorique et un nouveau composé : le sulfite de chlorure de carbone. Les mêmes produits prennent encore naissance, lorsqu'on fait longtemps digérer le sulfite de perchlorure de carbone avec une solution saturée d'acide sulfureux dans l'eau ; la solution cependant ne s'effectue que lentement.

Le sulfite de chlorure de carbone SO^2, CCl est un composé si peu stable que toutes les tentatives faites pour l'isoler ont été infructueuses. Sa composition n'a donc pu être déterminée par l'analyse ; mais son mode de formation, ses réactions, permettent de lui assigner la formule SO^2, CCl. Il diffère donc du composé précédent par 1 équivalent de chlore qu'il a perdu : mais il serait difficile de dire si, au moment de sa formation, il reste isolé, ou bien se combine à une ou plusieurs molécules d'eau.

La solution aqueuse ou alcoolique du sulfite de chlorure de carbone est incolore et inodore; elle ne peut être concentrée par l'évaporation à l'air. Ce composé a en effet beaucoup d'affinité pour l'oxygène, et se convertit partiellement en acide chloroxycarbonique et en acide sulfurique. Une très-petite quantité de la solution aqueuse répandue sur une large surface, remplit un grand espace de vapeurs suffocantes de gaz chloroxycarbonique et d'acide sulfurique, de sorte qu'on peut à peine y respirer.

Sans se combiner avec les bases le sulfite de chlorure de carbone a une réaction acide qui ne disparaît pas par l'ébullition avec l'oxyde de plomb. Sa solution aqueuse est précipitée par le chlore, et il se forme immédiatement dn sulfite de perchlorure de carbone SO^2, CCl^2.

Le brome produit un précipité semblable d'un composé bromé ou chloré qui n'a pas été examiné. L'iode ne produit pas de précipité. Le sulfite de chlorure de carbone est décomposé par la potasse caustique à l'ébullition; le produit qui se forme est un sel particulier représenté par 2 équivalents de sulfite de chlorure, 1 équivalent d'eau et 1 équivalent de potasse.

$$S^2O^4, C^2Cl^2, HO + KO.$$

La solution alcoolique de sulfite de perchlorure de carbone est réduite par l'hydrogène sulfuré avec séparation de soufre ; SO^2, CCl^2, abandonne comme avec l'acide sulfureux 1 équivalent de chlore.

Le protochlorure d'étain, le fer et le zinc métallique, en un mot, tous les agents de réduction enlèvent 1 équivalent de chlore au sulfite de perchlorure de carbone. Un courant galvanique produit le même effet.

Les deux composés qui viennent d'être indiqués par M. Kolbe sont devenus le point de départ de deux séries salines auxquelles se rattachent encore d'autres séries secondaires.

La première de ces séries dérive du sulfite de perchlorure de carbone SO^2, CCl^2. Nous appellerons les sels qu'elle forme perchlorocarbosulfites.

La deuxième série dérive du sulfite de chlorure de carbone SO^2, CCl. Nous nommerons les sels qu'elle forme chlorocarbosulfites.

Acide perchlorocarbosulfureux $2SO^2 + C^2Cl^3O$, HO. — Cet acide s'obtient combiné à la potasse, lorsqu'on traite le sulfite de perchlorure de carbone par une lessive de potasse, et qu'on chauffe, à une douce chaleur, jusqu'à neutralisation complète. L'excès de sulfite de perchlorure de carbone est enlevé par la distillation. La liqueur incolore et inodore est concentrée à chaud, jusqu'à ce qu'il commence à se former à la surface une croûte cristalline. Par le refroidissement, le perchlorocarbosulfite de potasse cristallise en tablettes minces et transparentes. Les eaux mères contiennent beaucoup de chlorure de potassium avec une petite quantité de sulfate de potasse. Après plusieurs cristallisations répétées, on obtient le sel parfaitement pur. Les cristaux renferment 2 équivalents d'eau qui se perdent en partie par l'efflorescence : desséchés à 100° ou dans le vide, ils sont anhydres.

Le sel de potasse se représente par $2SO^2$, C^2Cl^3O, KO + 2HO : dans la formation de l'acide, deux molécules de sulfite de perchlorure de carbone s'unissent en échangeant 1 équivalent de chlore contre 1 équivalent d'oxygène que fournit l'eau ; il y a en même temps formation d'acide hydrochlorique.

$$2(SO^2, CCl^2) + HO = 2SO^2, C^2Cl^3O + HCl.$$

C'est un mode d'échange auquel se prêtent très-volontiers, comme on le sait, les composés chlorés.

Le perchlorocarbosulfite de potasse est soluble dans l'eau et dans

l'alcool ; sa saveur est acerbe et désagréable. Il supporte une température de 300 degrés ; à une plus forte chaleur il se décompose en acide sulfureux et en gaz chloroxycarbonique qui se dégagent à volume égal, il reste du chlorure de potassium exempt d'acide sulfurique.

$$2SO^2, C^2Cl^3O, KO = \begin{cases} CCl^2, CO^2 \\ 2SO^2 \\ KCl. \end{cases}$$

On obtient facilement l'acide perchlorocarbosulfureux en précipitant le sel de baryte par l'acide sulfurique. L'excès d'acide sulfurique peut être enlevé par le carbonate de plomb et le plomb par l'hydrogène sulfuré. Cet acide cristallise par l'évaporation en petits prismes incolores, qui, par la dessiccation complète dans le vide, forment une masse compacte inodore blanche transparente et déliquescente. Il est difficile de l'obtenir parfaitement sec, car il emprisonne des parties liquides d'eau mère.

Il renferme :

$$2SO^2, C^2Cl^3O, HO + 2HO.$$

L'acide perchlorocarbosulfureux solide fond environ à 130 degrés dans son eau de cristallisation, et commence à bouillir au-dessus de 160 degrés en se volatilisant en partie ; mais souvent il se décompose à cette température en acide chlorhydrique, en acide sulfureux et gaz chloroxicarbonique. Il peut être longtemps bouilli avec l'acide nitrique fumant, l'eau régale et l'acide chromique, sans s'altérer ; il déplace tous les acides minéraux plus volatils que lui et même l'acide chlorhydrique complétement.

Les sels qu'il forme sont solubles dans l'eau et dans l'alcool ; ils ont en général une saveur styptique métallique ; par la chaleur, ils se décomposent comme le sel de potasse.

M. Kolbe n'a pu parvenir à former l'éther de cet acide.

Cet acide libre dissout facilement le zinc, sans dégagement de gaz ; il se forme un nouveau sel dont il sera question plus loin.

L'acide n'est pas décomposé par son ébullition au contact d'un excès de potasse ou d'ammoniaque.

Le sel de soude s'obtient, comme le sel de potasse, en employant la soude caustique. Il est bien plus soluble dans l'eau que le sel de

potasse, et cristallise en tables minces rhomboïdales, déliquescentes à l'air, renfermant de l'eau d'hydratation.

Sel d'ammoniaque, préparé en neutralisant l'acide libre par l'ammoniaque ; il cristallise, par l'évaporation spontanée, en gros prismes réguliers, inaltérables à l'air. A une température plus élevée, il se convertit en sel ammoniac, en acide sulfureux et en gaz chloroxycarbonique.

Le sel de baryte s'obtient en faisant digérer le sulfite de perchlorure de carbone avec l'eau de baryte. La liqueur neutre est filtrée, évaporée, et le résidu épuisé par l'alcool absolu bouillant. Par l'évaporation, le sel cristallise en petites lamelles incolores : à 100 degrés, il retient encore 1 équivalent d'eau avec lequel il cristallise; mais il le perd à 150 degrés, sans éprouver d'autre changement.

Sel desséché à 100 degrés :

$$2SO^2, C^2Cl^3O, BaO, HO.$$

Les autres sels ont été obtenus en neutralisant l'acide libre par le carbonate de la base.

Le sel d'argent cristallise en prismes incolores, lorsqu'on évapore la solution concentrée dans le vide et à l'abri de la lumière. Il a une réaction acide, une saveur métallique douceâtre et est noirci par l'ébullition et la lumière. Les cristaux contiennent 2 équivalents d'eau de cristallisation qui s'en vont à 100 degrés.

Le sel de plomb cristallise, par l'évaporation spontanée, en larges paillettes contenant 2 équivalents d'eau de cristallisation, qui sont chassés à 100 degrés; au-dessus de 150 degrés il commence à être décomposé. Il a une saveur douce styptique, et rougit la teinture de tournesol.

Sa formule donne :

$$2SO^2, C^2Cl^3O, PbO, 2HO.$$

On obtient un sel de plomb basique en faisant bouillir le composé neutre avec l'oxyde de plomb. Il a une faible réaction alcaline, et donne dans le vide une matière amorphe. La solution est troublée à l'air et forme du carbonate de plomb.

Le sel de cuivre $2SO^2, C^2Cl^3O, CuO, 5HO$, cristallise en tablettes bleues, inaltérables à l'air; à 180 degrés, il perd 2 équivalents

d'eau. Les trois autres ne peuvent être expulsés qu'à une température plus élevée à laquelle le sel se décompose.

Acide chlorocarbosulfureux, $2SO^2, C^2Cl^2, 2HO$.—Lorsqu'on traite le sulfite de chlorure de carbone SO^2, CCl par la potasse, on obtient un sel nouveau très-distinct du perchlorocarbosulfite de potasse. Ce nouveau sel se forme par l'union de deux molécules de sulfite de chlorure de carbone et de deux molécules d'eau.

$$2SO^2, C^2Cl^2, 2HO.$$

1 équivalent d'eau peut être remplacé par les bases, et l'acide chlorocarbosulfureux forme une série saline qui s'exprime par

$$2SO^2, C^2Cl^2, HO + MO.$$

Le même acide prend encore naissance lorsque l'acide perchlorocarbosulfureux est traité par le zinc métallique. Le zinc enlève 1 équivalent de chlore et 1 équivalent d'oxygène à

$$2SO^2, C^2Cl^3O, 2HO = 2SO^2\ C^2Cl^2, 2HO + ClO.$$

Acide perchlorocarbosulfureux.

Le zinc opère une réduction analogue à celle qu'il exerce déjà à l'égard du sulfite de perchlorure SO^2, CCl^2.

Les réactions qui viennent d'être indiquées peuvent conduire à la préparation des chlorocarbosulfites.

Lorsqu'on est parti de l'acide perchlorocarbosulfureux et du zinc métallique, la solution du sel zincique faiblement acide est précipitée bouillante par le carbonate de potasse; on évapore à siccité, et le résidu est épuisé par de l'alcool à 96 degrés; par le refroidissement de la liqueur filtrée à chaud le chlorocarbosulfite de potasse cristallise en paillettes nacrées.

Le même sel s'obtient plus facilement en faisant bouillir avec la potasse caustique le sulfite de chlorure de carbone; le sel est formé lorsque la liqueur ne précipite plus par le chlore. L'excès de potasse est neutralisé par l'acide carbonique, et le sel de potasse est séparé par des dissolutions alcooliques. Comme le sulfite de chlorure de carbone, quel que soit son mode de préparation, est toujours mêlé d'acide chlorhydrique, il se sépare toujours un peu de chlorure de potassium avec le chlorocarbosulfite de potasse, cristallisant dans l'alcool. Il faut purifier le sel par des cristallisations répétées.

Le sel desséché dans le vide, sur l'acide sulfurique, se représente par :

$$2SO^2, C^2Cl^2, HO, KO.$$

Le chlorocarbosulfite de potasse est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, mais presque insoluble dans l'alcool absolu froid; il est inaltérable à l'air, de réaction neutre et d'une faible saveur salée. Il supporte une température de 250 degrés. A une plus forte chaleur, il se décompose en acide sulfureux, acide chlorhydrique, acide carbonique et oxyde de carbone, et laisse un résidu de chlorure de potassium faiblement coloré par du charbon.

Acide chlorocarbosulfureux, $2SO^2, C^2Cl^2, HO + Aq.$ — Il s'obtient en précipitant par l'acide sulfurique la solution alcoolique du sel de potasse. La liqueur acide filtrée est évaporée tant qu'elle ne se décompose pas; puis on l'étend d'eau, et l'excès d'acide sulfurique est précipité par l'eau de baryte. L'acide filtré est évaporé et réduit au moindre volume possible. L'éther bouillant enlève à la masse sirupeuse l'acide chlorocarbosulfureux. Après l'évaporation de l'éther, il se forme un liquide fortement acide et coloré, qui se décolore par le sulfure de plomb. On obtient enfin dans le vide de petits prismes incolores, déliquescents, et si difficiles à purifier des eaux mères, que M. Kolbe n'a pu en faire encore l'analyse.

L'acide cristallisé fond par la chaleur en répandant à l'air d'épaisses vapeurs blanches, avec séparation de charbon. Il est, par ses propriétés, analogue à l'acide perchlorocarbosulfureux; on ne peut pas non plus l'oxyder par voie humide; il supporte une température de 140 degrés, décompose les chlorures métalliques solubles, et forme des sels qui se dissolvent dans l'eau.

Le sel d'argent, préparé en neutralisant l'acide libre par le carbonate d'argent, est soluble dans l'eau, très-sensible à la lumière et à la chaleur, et ne peut être desséché dans le vide qu'à la faveur de l'obscurité. Il forme de petits cristaux transparents. Chauffés à 150°, il ne s'altère pas; à une température plus élevée il se décompose comme le sel de potasse.

Il renferme :

$$2SO^2, C^2Cl^2, HO, AgO.$$

Le sel ammoniacal s'obtient en neutralisant l'acide libre par l'am-

moniaque ; il cristallise par l'évaporation spontanée en prismes incolores très-longs, et inaltérables à l'air.

L'acide chlorocarbosulfureux, soumis à une force de réduction, éprouve une modification des plus remarquables ; le chlore qui entre dans sa composition se trouve enlevé et remplacé par équivalents égaux d'hydrogène.

$$2SO^2, C^2Cl^2, HO + Aq.$$

forme successivement, sous l'influence des agents de réduction,

$$2SO^2, C^2ClH, HO + Aq.$$

et :

$$2SO^2, C^2H^2, HO + Aq.$$

Ce sont de nouveaux produits acides qui ne diffèrent de l'acide chlorocarbosulfureux que par une substitution de l'hydrogène au chlore.

C'est un fait du même ordre que celui que M. Melsens est parvenu à réaliser avec l'acide chloracétique ; la transformation peut s'effectuer également ici avec l'amalgame de potassium ; mais le zinc métallique, ou bien un courant galvanique obtenu avec la pile de M. Bunsen, conduisent aux mêmes résultats.

Les deux acides nouveaux obtenus par voie de réduction se représentent très-bien comme des combinaisons d'acide sulfureux et d'hydrogène protocarboné modifié par substitution.

Nous appellerons l'acide qui a remplacé tout son chlore par de l'hydrogène $2SO^2, C^2H^2, HO + Aq.$ acide méthylosulfureux.

L'acide qui n'a remplacé qu'un équivalent de chlore sera nommé chlorométhylosulfureux.

Acide chlorométhylosulfureux, $2SO^2, C^2HCl, HO + Aq.$ — Lorsqu'en agissant par le zinc sur l'acide perchlorocarbosulfureux on est arrivé à lui enlever 1 équivalent de chlore et 1 équivalent d'oxygène, de manière à former l'acide chlorocarbosulfureux, on peut, en insistant sur l'action réductrice du zinc, commencer le remplacement du chlore par l'hydrogène : on produit ainsi l'acide chlorométhylosulfureux. Il se forme en même temps une quantité corrélative de chlorure de zinc ; mais la transformation se borne toujours à une très-petite quantité d'acide chlorocarbosulfureux ; elle se continue et atteint une quantité d'acide plus considérable, si l'on ajoute

un peu d'acide sulfurique au mélange, de manière à entretenir le dégagement d'hydrogène. Mais la substitution de 1 équivalent d'hydrogène à 1 équivalent de chlore n'est complète qu'en employant la pile.

L'action électrique (avec la pile de M. Bunsen) est interrompue dès que le dégagement d'hydrogène cesse et qu'il se dépose du zinc métallique. Les sels de zinc qui ont pris naissance sont précipités par le carbonate de potasse, et la solution filtrée est acidulée et de nouveau soumise à un courant galvanique; on répète l'opération trois à quatre fois.

Pour reconnaître si la décomposition est complète, on évapore à sec une petite portion de la liqueur préalablement neutralisée par la potasse. On épuise le résidu par l'alcool bouillant absolu, qui laisse déposer en se refroidissant des cristaux qui sont séchés, puis chauffés dans un tube de verre jusqu'à décomposition. On remarque que les gouttes aqueuses, condensées à la partie supérieure de ce tube, produisent, dans une solution de nitrate d'argent, un précipité de chlorure, tant que l'équivalent de chlore n'a pas été complétement remplacé.

Une condition essentielle à la formation de l'acide chlorométhylosulfureux, c'est que la liqueur soumise à la décomposition électrique contienne un léger excès d'acide. Dès qu'elle devient neutre ou alcaline, l'élimination du chlore par l'hydrogène continue et il se forme de l'acide méthylosulfureux.

L'acide chlorométhylosulfureux se prépare en précipitant la liqueur acide par le carbonate de potasse. On évapore à siccité, et l'on épuise la masse saline par l'alcool bouillant de 80°. Le sel de potasse se dissout assez facilement; il reste du sulfate et du chlorure potassiques. La solution alcoolique est précipitée par l'acide sulfurique et la liqueur acide filtrée est évaporée jusqu'à ce que le point d'ébullition se soit élevé à 130° et que tout l'acide chlorhydrique soit expulsé. Pour séparer l'acide sulfurique, le liquide acide, sirupeux, est étendu d'eau, neutralisé par le carbonate de plomb; et le sel plombique soluble est décomposé par l'hydrogène sulfuré.

L'acide chlorométhylosulfureux présente, à l'état concentré, l'aspect d'un liquide sirupeux, très-acide, qui peut être chauffé jusqu'à 140° sans se décomposer. Il n'a pas été obtenu à l'état cristallisé; à —16°, il acquiert une consistance sirupeuse.

Les sels qu'il fournit sont, sans exception, solubles dans l'eau et

en grande partie cristallisables. Les composés suivants sont obtenus en neutralisant l'acide par le carbonate de la base.

Le sel de potasse se sépare d'une solution alcoolique de 96°, saturée à chaud, sous forme de petits cristaux aciculaires. Ces cristaux desséchés entre des doubles de papier sont anhydres à 100°; ils attirent l'humidité sans être déliquescents, et sont presque insolubles dans l'alcool absolu froid.

Par la chaleur, ce sel laisse dégager de l'acide sulfureux et des vapeurs d'eau; il reste du chlorure de potassium mélangé de charbon.

La petite quantité de soufre qui se sublime toujours à la fin de l'opération, provient sans doute de la réduction partielle de l'acide sulfureux par le charbon incandescent qui l'entoure.

La formule de ce sel est :

$$2SO^2, C^2ClH, HO, KO.$$

Le sel de soude ressemble au sel de potasse. Il cristallise dans l'alcool chaud de 96°, sous forme d'aiguilles groupées en étoiles, déliquescentes à l'air et solubles dans l'eau en toutes proportions.

Le sel d'ammoniaque cristallise, par une évaporation lente, en prismes déliquescents à l'air.

Le sel de plomb n'est pas très-soluble dans l'eau; il a une saveur sucrée styptique. Sa solution aqueuse est acide; évaporée au-dessus de l'acide sulfurique, elle cristallise en aiguilles fines soyeuses, groupées en faisceaux. Les cristaux séchés entre des doubles de papier ont un aspect efflorescent. Dans cet état, ils contiennent 1 équivalent d'eau de cristallisation qui s'en va à 100°.

Le sel se représente par

$$2SO^2, C^2ClH, HO, PbO + HO.$$

On obtient un sel basique en faisant bouillir le sel neutre avec un excès d'oxyde de plomb.

Le sel de baryte a une réaction acide, une saveur salée fraîche, et cristallise en petites tablettes rhomboïdales.

Le sel d'argent, évaporé dans le vide et à l'abri de la lumière, offre une liqueur un peu colorée d'où se dépose de petits cristaux déliquescents. La solution a une faible réaction acide et une saveur douceâtre métallique; elle est très-sensible à la lumière et à la chaleur.

Acide méthylosulfureux $2\,SO^2, C^2H^2, HO + Aq$. — Cet acide ne contient plus de chlore ; c'est le dernier terme de réduction des acides précédents ; M. Kolbe le prépare en prenant 70 grammes de perchlorocarbosulfite de potasse qui sont dissous dans trois fois leur poids d'eau ; la liqueur *neutre* est décomposée par le courant galvanique d'une pile de Bunsen à deux couples. Deux plaques de zinc amalgamées servent d'électrodes. La décomposition se fait lentement ; il y a d'abord une élévation de température assez sensible ; plus tard, de l'hydrogène se dégage.

Il faut continuer l'action du courant électrique pendant dix heures environ, pour que la décomposition soit complète. Il est bon d'interrompre la réaction pour précipiter par du carbonate de potasse le zinc qui s'est dissous. On applique de nouveau l'action électrique à la liqueur filtrée qui contient le sel de potasse soluble. La séparation de l'acide se fait d'ailleurs comme pour les deux sels de potasse précédents.

On peut aussi employer l'amalgame de potassium et de mercure (1 de potassium pour 100 de mercure), dont M. Melsens s'est servi pour agir sur l'acide chloracétique.

L'acide méthylosulfureux concentré est un liquide épais, inodore, qui ne commence à brunir et à se décomposer que vers 130°. L'acide pur ne cristallise pas ; seulement lorsqu'il contient de la potasse, il se sépare de la solution très-concentrée des cristaux du sel potassique acide. Quant à sa stabilité et à sa puissance de saturation, il ne le cède en rien aux acides précédents.

Le sel de potasse cristallise dans une solution alcoolique de 96° saturée à chaud, sous forme de fibres soyeuses qui, séparées des eaux mères et pressées entre des doubles de papier, sont anhydres à 100°. Il s'humecte à l'air sans être déliquescent ; la solution aqueuse est neutre. Par la chaleur, il se décompose en bisulfure de potassium, en charbon, en oxyde de carbone et en eau. Il se forme en outre une petite quantité d'un produit volatil, fétide, sulfuré, qui n'a pas été examiné.

Les différents produits que donne la décomposition des quatre sels alcalins précédemment décrits, fournissent un moyen de les distinguer et d'en reconnaître la pureté.

Le méthylosulfite de potasse a pour formule :

$$2SO^2, C^2H^2, HO, KO.$$

Il existe un sel de potasse acide qui cristallise facilement sous forme de gros prismes à quatre pans, fortement acides et déliquescents.

Ce sel séché à 100° contient :

$$2SO^2, C^2H^2, HO, KO + 2SO^2, C^2H^2, HO + HO.$$

Le sel d'ammoniaque évaporé sur l'acide sulfurique cristallise en longs prismes minces, déliquescents.

Le sel de baryte cristallise en très-belles tablettes rhomboédriques ; il est inaltérable à l'air.

Le sel d'argent a une saveur douceâtre métallique, d'une réaction acide, et peut être évaporé sans se décomposer sensiblement. Il cristallise en lamelles minces transparentes, qui restent longtemps inaltérées, même à la lumière directe du soleil.

Il renferme :

$$2SO^2, C^2H^2, HO, AgO.$$

Le sel de plomb obtenu en neutralisant l'acide par le carbonate de plomb, cristallise, par une évaporation lente, en gros prismes de réaction faiblement acide et de saveur sucrée. Il retient 1 équivalent d'eau qui s'en va à 100°. Il devient alors blanc, opaque, sans changer de forme cristalline.

Ce sel renferme :

$$2SO^2, C^2H^2, HO, PbO + HO.$$

En faisant bouillir le sel neutre avec de l'oxyde de plomb, et évaporant dans le vide, on obtient une masse blanche amorphe, attirant l'acide carbonique de l'air, qui se représente par :

$$2SO^2, C^2H^2, HO, 3PbO.$$

Le sel de zinc a une réaction acide, et cristallise avec différentes quantités d'eau : il se forme avec dégagement d'hydrogène par l'action de l'acide sur le zinc métallique.

L'éther méthylosulfureux n'a pu être obtenu par aucun moyen. M. Kolbe exprime le regret que le défaut de matière l'ait empêché de poursuivre l'étude cristallographique de ces sels. Ses observations, incomplètes il est vrai, lui font supposer que la forme de ces différentes séries salines n'est pas essentiellement changée.

En résumé, les combinaisons découvertes par M. Kolbe peuvent se représenter de la manière suivante :

Sulfite de perchlorure de carbone.....	SO^2, CCl^2 ou $2SO^2$, C^2Cl^4.
Sulfite de chlorure de carbone non isolé.	SO^2, CCl ou $2SO^2$, C^2Cl^2.
Acide perchlorocarbosulfureux	$2SO^2$, $C^2Cl^3O + HO$.
Acide chlorocarbosulfureux.....	$2SO^2$, C^2Cl^2, $HO + HO$.
Acide chlorométhylosulfureux.....	$2SO^2$, C^2ClH, $HO + HO$.
Acide méthylosulfureux.....	$2SO^2$, C^2H^2, $HO + HO$.

Il est très-probable que ces composés se rattachent tous à un groupement complexe formé par l'acide sulfureux qui reste intact, et par le perchlorure de carbone C^2Cl^4, dont la molécule éprouve les modifications suivantes :

C^2Cl^4.
C^2Cl^2HO.
C^2Cl^3O.
C^2ClH, HO.
C^2H^2, HO.

Dans ce second membre du groupement intime, le nombre des éléments variables Cl, H, O, combinés à C^2, reste constant.

Le travail de M. Melsens vient à l'appui de ce point de vue. Ses expériences ont en effet démontré que le perchlorure de carbone de M. Regnault, C^2Cl^4, pouvait échanger successivement tout son chlore contre une quantité équivalente d'hydrogène. Les procédés employés par M. Kolbe et par M. Melsens se ressemblent toujours et sont quelquefois identiques. Tout porte à croire que c'est la même molécule organique qu'ils ont modifiée par voie de réduction.

Il n'est peut-être pas inutile de faire remarquer de nouveau que le sulfite de chlorure de carbone SO^2, CCl, qui offrirait une modification du perchlorure de carbone, par élimination de la moitié du chlore, n'a pas été réellement isolé. Quant aux acides chlorocarbosulfureux, chlorométhylosulfureux et méthylosulfureux, il résulte évidemment de l'étude de leurs sels qu'ils sont inséparables d'un équivalent d'eau, dont l'addition conserve la disposition numérique du perchlorure de carbone.

258. — Sur la synthèse des corps chlorés obtenus par substitution ; par M. Melsens (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 81).

Tandis que M. Kolbe parvenait, dans le travail qui vient d'être analysé, à substituer l'hydrogène au chlore, M. Melsens arrivait, de son côté, à opérer des transformations analogues. Le groupement moléculaire dans lequel il est parvenu à faire entrer de l'hydrogène à la place du chlore est évidemment le même que celui qui a été modifié par M. Kolbe d'une manière si heureuse. M. Melsens part directement du perchlorure de carbone C^2Cl^4.

On sait depuis les belles recherches de M. Regnault que le gaz des marais C^2H^4, par des acquisitions successives de chlore, constitue la série suivante :

C^2H^4 gaz des marais.
C^2H^3Cl chlorhydrate de méthylène.
$C^2H^2Cl^2$ chlorhydrate de méthylène monochloré
C^2HCl^3 chloroforme.
C^2Cl^4 perchlorure de carbone.

M. Melsens opère dans le sens inverse : il restitue successivement de l'hydrogène au perchlorure de carbone C^2Cl^4, et reforme tous les termes de la même série, y compris l'hydrogène protocarboné.

On dispose l'expérience de la manière suivante :

Dans une fiole à fond plat renfermant une dissolution de chlorure de carbone C^2Cl^4 dans de l'alcool aqueux, on ajoute une quantité convenable d'amalgame de potassium. La fiole communique avec deux réfrigérants ; ceux-ci sont suivis d'un appareil à boules contenant de l'eau ; un tube de verre communiquant avec cet appareil plonge dans une cuve à eau sur laquelle on recueille les gaz.

On chauffe la fiole ; le chlorure de carbone se décompose et distille en partie ; il se forme de la potasse caustique et du chlorure de potassium, comme produits nécessaires de la réaction.

Les produits liquides se condensent dans les réfrigérants suivant l'ordre de leur volatilité.

C^2HCl^3.
$C^2H^2Cl^2$.

L'eau contenue dans l'appareil à boules, saturée par du chlorure de calcium, laisse dégager un gaz qui n'est autre que

C^2H^3Cl chlorhydrate de méthylène;

tandis que le gaz qu'on recueille sur la cuve à eau est le gaz des acétates (gaz des marais) plus ou moins pur.

On se rappelle que M. Melsens est déjà parvenu par la même méthode à transformer l'acide chloracétique en acide acétique; le chloral a été converti par une réaction semblable en aldéhyde et le chlorure de salicyle en essence de *spiræa ulmaria.*

259. — Note sur la préparation de l'iodoforme; par M. Filhol (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. VII, p. 267).

Le procédé indiqué par M. Filhol fournit des quantités d'iodoforme très-considérables; nous le reproduisons avec tous ses détails.

On prend :

Iode	1	partie.
Carbonate de soude cristallisé	2	—
Eau	10	—
Alcool	1	—

On fait dissoudre le carbonate de soude dans l'eau, on ajoute ensuite l'alcool, on chauffe le mélange à une température de 60 à 80 degrés centigrades, et on y projette l'iode par petites portions jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous, et que la liqueur soit décolorée; l'iodoforme apparaît vers la fin de l'opération dans la liqueur chaude, et se dépose au fond de celle-ci; on filtre le liquide non refroidi pour recueillir cette première dose de produits, et l'on traite l'eau mère de la manière suivante :

Elle est portée de nouveau à une température de 60 à 80 degrés centigrades, on y fait dissoudre une dose de carbonate de soude égale à la première; on ajoute une nouvelle proportion d'alcool, et on fait passer dans le mélange un courant rapide de chlore, en agitant continuellement pour que l'iode mis à nu se mêle promptement avec la masse du liquide; lorsque l'opération est bien conduite, l'iode se trouve en léger excès pendant toute sa durée; de l'iodoforme se produit alors en abondance; lorsqu'on voit qu'il s'en est

produit une forte quantité, on interrompt le courant de chlore, on laisse la liqueur se décolorer et on réunit cette seconde dose à la première; on peut traiter encore l'eau mère comme précédemment, et obtenir une troisième dose du produit; on obtient ordinairement en trois fois de 42 à 45 grammes d'iodoforme pour 100 d'iode employé; on a quelquefois réussi à obtenir jusqu'à 50 grammes de ce composé. Les eaux mères renferment une quantité notable d'iode que l'on retire facilement en les faisant évaporer à siccité, et traitant le résidu sec par un grand excès d'acide nitrique ou d'acide sulfurique; l'iode apparaît sous forme d'une poudre noire très-divisée, que l'on purifie par quelques lavages à l'eau froide, et que l'on transforme ensuite en iodure de potassium.

M. Filhol a réussi à produire de l'iodoforme en substituant au bicarbonate de soude du borate de la même base, et il a obtenu avec ce dernier sel tout autant d'iodoforme qu'avec le premier : le phosphate de soude lui a fourni aussi de l'iodoforme, mais en quantité beaucoup moindre; il pense que tous les sels à réaction alcaline pourraient en fournir.

260. — Observations sur quelques produits phosphorés nouveaux; par M. Paul Thenard (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 144).

Lorsqu'on dirige un courant de chlorhydrate de méthylène à travers un tube contenant un grand excès de phosphure de chaux dont la température est élevée de 180 à 300 degrés, il se forme plusieurs produits phosphorés liquides et solides. M. Paul Thenard en distingue trois qui sont liquides et deux qui sont solides.

Parmi les produits liquides, il en a particulièrement examiné un qui jouit de propriétés sensiblement alcalines. Ce liquide alcalin est incolore; il a une saveur chaude et amère; son odeur a quelque chose de celle de l'ammoniaque; sa tension à la température et à la pression ordinaire tient le milieu entre 430 et 440 millimètres, et son point d'ébullition entre 40 et 41 degrés.

L'expérience a donné 2,61 pour densité de sa vapeur; mais ce nombre est trop fort : M. Paul Thenard en attribue la cause à une absorption d'oxygène que toutes les précautions qu'il a employées n'ont pu prévenir.

Exposé à l'action de la chaleur, l'alcali distille sans se décomposer; soumis à l'action d'un faible courant d'air atmosphérique, il en ab-

sorbe l'oxygène, en produisant une lumière sensible, et donne lieu à un acide particulier. Cet acide s'unit tout à coup à une partie de l'alcali non altéré pour former un sel qui cristallise facilement en belles aiguilles transparentes, et dans lequel l'acide finit par être en excès.

Il faudrait bien se garder de verser le liquide dans du gaz oxygène pur, il prendrait feu tout à coup, et l'explosion serait terrible. Agité avec l'eau, il ne s'y dissout pas sensiblement, et se rassemble à la surface comme une sorte d'huile très-légère.

Sa réaction sur l'oxyde de mercure offre un phénomène digne d'attention; elle a lieu à froid; l'oxyde de mercure est réduit, la température s'élève fortement, et l'on voit en même temps se sublimer de belles aiguilles blanches, qui semblent être l'acide pur dans lequel se transforme l'alcali par son oxygénation.

L'alcali fut combiné avec les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique, tartrique, oxalique, acétique, et avec tous il forme des sels neutres, et même avec quelques-uns des sels acides.

Le chlorhydrate précipite le chlorure de platine en poudre jaune cristalline.

Il forme peu à peu, avec les dissolutions de cuivre, de belles aiguilles blanches et abondantes, en ramenant le cuivre du maximum d'oxydation au minimum. Il réduit les sels d'or; sa capacité de saturation a été déterminée avec assez d'exactitude; elle est la même que celle de l'ammoniaque, car un volume de vapeur alcaline exige, pour se neutraliser, un volume de gaz chlorhydrique.

A la température ordinaire, tous les sels du nouvel alcali sont décomposés par la soude, la potasse et la chaux, et l'alcali est mis en liberté.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène contenus dans ce nouvel alcali a pu se faire avec exactitude par le procédé ordinaire de l'analyse organique; mais la détermination du phosphore a présenté des difficultés que M. Paul Thenard n'a pu surmonter encore; en admettant que le carbone, l'hydrogène et le phosphore soient les seuls éléments contenus dans ce composé phosphoré, on pourrait le représenter par

$$C^6H^9Ph.$$

Ce serait un produit dérivé de l'acide phosphoreux et de l'hydrogène protocarboné par une élimination d'eau :

$$C^6H^{12} + PhO^3 = C^6H^9Ph + 3HO.$$

On sait que le cacodyle et l'acétone se forment par une réaction analogue.

Les deux autres liquides possèdent des propriétés distinctes : l'un d'eux est légèrement jaunâtre et visqueux, sans odeur, très-dense, difficilement volatil, sans action sur l'air à la température ordinaire, insoluble dans l'eau et la plupart des acides, si ce n'est l'acide chlorhydrique concentré qui en opère facilement la dissolution.

L'autre liquide, incolore comme le premier, doué d'une forte réfraction, a, jusqu'à un certain point, l'odeur du cacodyle et s'enflamme vivement par son contact avec l'air ; aussi ne faut-il le manier qu'avec beaucoup de précaution.

Quant aux deux produits solides, l'un d'eux consiste en chlorhydrate du nouvel alcali ; M. Paul Thenard ne sait rien de positif sur le second, si ce n'est qu'il se forme très-aisément sous l'influence d'un excès de chaux dans le phosphure de chaux, et qu'il cristallise en longues et belles aiguilles blanches.

261. - Sur l'acide sulfosulfamylique ; par M. Gerathewhol (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 447).

L'acide sulfosulfamylique est le produit principal de l'action de l'acide nitrique sur le mercaptan amylique. Ce mercaptan fut préparé en convertissant de l'huile de pommes de terre bouillant à 131°, en sulfamylate de potasse, dont la solution, mélangée avec de la potasse caustique, et traitée par l'hydrogène sulfuré, fut distillée avec précaution. Le point d'ébullition du mercaptan amylique pur s'établit entre 117 et 118 degrés.

En faisant réagir le mercaptan amylique sur de l'acide nitrique d'une densité de 1,25, à l'aide d'une douce chaleur, il y a oxydation très-énergique et dégagement de beaucoup de vapeurs rutilantes. Pour éviter une perte de mercaptan, il ne faut ajouter que peu à peu l'acide. La réaction étant terminée, on a deux couches de liquide, l'inférieure très-acide et aqueuse, la supérieure huileuse, d'une couleur jaunâtre. Cette dernière ne présente pas une composition constante, et son étude n'a pas été faite.

La liqueur acide évaporée au bain-marie pour chasser l'acide nitrique, laisse un résidu incolore, épais et sirupeux, qui est un mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfosulfamylique.

Il peut servir directement pour la préparation des sulfosulfamyla-

tes, ces sels étant solubles dans l'alcool, tandis que les sulfates y sont insolubles.

L'acide sulfosulfamylique pur, obtenu par la décomposition du sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, est un liquide incristallisable, sirupeux, très-acide, et d'une odeur *sui generis*.

Sulfosulfamylate de baryte. — Obtenu directement en saturant le carbonate de baryte par l'acide sulfosulfamylique, il cristallise en lamelles incolores, solubles dans l'eau et l'alcool. 10 parties d'eau dissolvent 1 partie de sel à 19°. Il perd de l'eau à 100° et reste inaltérable à 160°; les cristaux s'agitent sur l'eau de la même manière que le camphre. Ce sel, séché à 120°, a pour formule, suivant M. Gerathewohl :

$$C^{10}H^{11}S^2O^4, BaO, HO.$$

Sulfosulfamylate de plomb. — Ce sel s'obtient en saturant le carbonate de plomb par l'acide sulfosulfamylique. Il cristallise sous forme de lamelles; à 120° il perd de l'eau sans s'altérer. La perte d'eau correspond à 9 équivalents; il retient en outre 1 équivalent d'eau qui n'est point chassé par la chaleur.

Le sel se représente par :

$$C^{10}H^{11}S^2O^4, PbO, HO + 9HO.$$

Sulfosulfamylate d'argent. — Préparé comme le précédent, il cristallise en tables rhomboédriques incolores. Ce sel ne paraît pas avoir été obtenu à l'état de pureté. Sa formule, qui laisse quelques doutes, s'approche de :

$$C^{10}H^{11}S^2O^4, AgO.$$

Les sulfosulfamylates de potasse, d'ammoniaque et de chaux cristallisent en lamelles transparentes.

262. — Recherches sur l'acide valérianique et quelques valérianates; par M. Wittstein (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXVII, p. 289).

M. Wittstein a proposé pour l'acide valérianique le mode de préparation suivant : On introduit dans un alambic 10 kilogrammes de racine de valériane, desséchée et pulvérisée, avec 50 litres d'eau, et on en distille 15 litres. On se sert d'un récipient florentin, afin de ne

pas perdre l'huile essentielle qui pèse de 90 à 100 grammes. On ajoute au résidu de la cornue une nouvelle quantité (30 litres) d'eau, et on redistille ; on répète cette opération encore une fois. La racine est alors complétement épuisée. La matière brune extractiforme qui reste dans la cornue a une réaction acide, mais cette réaction est due à un acide organique fixe distinct de l'acide valérianique et qui paraît naturellement exister dans la racine de valériane. Les produits liquides de la distillation sont, après qu'on en a décanté l'huile essentielle, saturés par du carbonate de soude, puis concentrés, filtrés et évaporés sur un bain de sable. Le valérianate de soude ainsi formé est dissous dans son poids d'eau et décomposé par l'acide sulfurique étendu (4 parties d'acide sulfurique concentré pour 5 parties de valérianate de soude sec). Il se produit aussitôt du sulfate acide de soude, et l'acide valérianique mis en liberté vient surnager le liquide sous forme d'une huile brunâtre; il est purifié par la distillation.

L'acide ainsi obtenu renferme 3 équivalents d'eau. Par une nouvelle distillation dans laquelle on change de récipient dès que la liqueur passe limpide, on obtient de l'acide monohydraté.

M. Wittstein donne les détails suivants sur quelques valérianates usités en médecine.

Valérianate de quinine. — Pour l'obtenir, on dissout 1 partie d'acide valérianique oléagineux dans 60 parties d'eau, on y ajoute 3 parties de quinine fraîchement précipitée, on porte le mélange jusqu'à l'ébullition, on filtre la liqueur bouillante et on laisse refroidir. Au bout de quelques jours, il se forme des cristaux de valérianate de quinine qu'on dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 50 degrés. Ce sel cristallise soit en tables rhomboédriques blanches d'un éclat nacré, soit en aiguilles groupées en étoiles; il a une saveur amère et une faible odeur de valériane. Il est inaltérable à l'air. Soumis à la chaleur, il fond en un liquide incolore et perd de l'eau; à une température plus élevée, il dégage des vapeurs blanches, s'enflamme et brûle sans laisser de résidu. Une partie de sel cristallisé se dissout dans 110 parties d'eau froide et dans 40 parties d'eau chaude ; il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther; ses solutions sont neutres.

M. Wittstein représente le valérianate de quinine par une combinaison de 2 équivalents de quinine avec 1 équivalent d'acide valérianique et 24 équivalents d'eau, sur lesquels 20 peuvent être éliminés par la chaleur.

Le valérianate de peroxyde de fer se prépare en ajoutant 5 parties d'acide valérianique à 60 parties d'eau : on sature par du carbonate de soude, et on fait bouillir le mélange jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit expulsé. Le liquide refroidi est ensuite versé dans une solution de perchlorure de fer (faite avec 3 parties de Fe^2Cl^3, 6HO et 100 parties d'eau) jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble. Le précipité est lavé et séché à 20 degrés. Le sel ainsi obtenu a l'aspect d'une poudre amorphe d'un rouge brique, ayant l'odeur et la saveur de l'acide valérianique. Chauffé lentement, il laisse dégager peu à peu tout son acide sans se fondre. Chauffé brusquement, il fond et l'acide se décompose partiellement en répandant une odeur d'acide butyrique; le résidu est du peroxyde de fer.

L'eau bouillante enlève l'acide et ne laisse que l'oxyde de fer hydraté pur. Il n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique.

Sa formule se représente par :

$$7C^{10}H^9O^3,\ 3Fe^2O^3,\ 2HO.$$

Valérianate de zinc. — Ce sel s'obtient directement en faisant digérer un mélange de 1 partie d'acide valérianique et de $\frac{1}{2}$ partie de carbonate de zinc en présence de 180 parties d'eau. Le sel cristallise en paillettes micacées par l'évaporation de la liqueur filtrée. Il est inaltérable à l'air ; il a une faible odeur d'acide valérianique et une saveur métallique. Chauffé sur une lame de platine, il brûle avec une flamme blanchâtre et donne un résidu d'oxyde de zinc pur qui est entraîné en partie par la combustion. Il se dissout dans 160 parties d'eau à la température ordinaire, et dans 60 parties d'alcool de 0,80. La solution a une réaction acide ; elle se trouble par la chaleur et redevient limpide par le froid. Ce sel est donc plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. L'éther ne dissout à froid que $\frac{1}{500}$ de sel, et à chaud $\frac{1}{20}$.

Le valérianate de zinc est anhydre; il renferme :

$$C^{10}H^9O^3,\ ZnO.$$

263. — Recherches sur l'acide valérianique; par M. Gustave Chancel (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 905).

Le valérianate de baryte soumis à la distillation était cristallisé confusément en petits prismes transparents et brillants. M. Chancel

s'est assuré de sa pureté en formant par double décomposition du valérianate d'argent qui a été soumis à l'analyse.

Le valérianate de baryte ne perd que 2 équivalents d'eau 9,5 pour 100, jusque vers 350 degrés; au-dessus de cette température il commence à se décomposer en fournissant un dégagement continu de gaz inflammable qui s'accompagne de quelques gouttelettes odorantes. Il faut chauffer à feu nu au rouge sombre pour obtenir des produits pyrogénés liquides; le résidu de la cornue ne renferme plus que du carbonate de baryte mélangé de charbon.

Valéral.

En distillant plusieurs fois le produit brut de la décomposition ignée, on parvient à isoler un liquide bouillant à une température un peu supérieure à 100 degrés. M. Chancel appelle ce produit *valéral*, aldéhyde valérianique. C'est un liquide limpide et incolore, doué d'une grande mobilité; il entre en ébullition à 110 degrés environ; sa densité à 22 degrés est de 0,820; sa saveur est brûlante, son odeur vive et pénétrante; il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles en général. Le valéral est très-inflammable et brûle avec une flamme éclairante légèrement bordée de bleu.

Les corps oxydants, en général, transforment le valéral en acide valérique; cette oxydation s'effectue également au contact de l'oxygène et de la mousse de platine.

L'acide nitrique de concentration ordinaire exerce une action des plus vives sur cette substance.

On obtient un composé plus dense que l'eau et en tout point semblable, suivant M. Chancel, à *l'acide butyronitrique :* il ajoute qu'il le désignera par analogie sous le nom *d'acide valéronitrique.* On se demande comment M. Chancel peut assurer que l'acide valéronitrique, qu'il n'a pas analysé, est de tout point semblable à l'acide butyronitrique, dont il n'a pu parvenir à fixer la composition élémentaire.

Le valéral renferme $C^{10}H^{10}O^{2}$. La densité de sa vapeur, qui représente 4 volumes, égale 2,93.

264. — Note sur un corps obtenu par l'action de la potasse sur l'huile brute d'amandes amères; par M. Gregory (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 372).

Il y a dix ou douze ans, M. Gregory prépara de la benzoïne d'après le

procédé de M. Woehler, qui consiste à faire un mélange d'huile d'amandes amères et de potasse caustique en solution concentrée. La masse solide qui prend naissance fut abandonnée dans le flacon où la réaction s'était faite.

En examinant dernièrement la substance solide qui devait consister en benzoïne, M. Gregory a reconnu que la benzoïne avait disparu. Elle était remplacée par une matière solide qui fut pressée entre des feuilles de papier et dissoute dans l'alcool bouillant. Il se forma, par le refroidissement, un corps cristallin, léger, qui devint légèrement jaunâtre par des cristallisations réitérées.

Les cristaux de la substance nouvelle sont microscopiques, légers, sans éclat. L'alcool bouillant les dissout à peine et les laisse entièrement déposer par le refroidissement. Ils colorent l'acide sulfurique en vert d'émeraude. Il faut une chaleur assez forte pour fondre cette substance, qui se volatilise en répandant l'odeur d'essence d'amandes amères.

L'acide hydrochlorique en sépare de l'ammoniaque et régénère l'huile essentielle d'amandes amères.

Cette matière est en effet azotée et paraît identique avec celle que M. Zinin a découverte en employant une dissolution alcoolique de potasse.

Elle se représente ainsi par $C^{46}H^{18}Az^2O^4$. M. Zinin la fait dériver de 3 équivalents d'hydrure de benzoïle qui se seraient unis à 2 équivalents d'acide hydrocyanique, en perdant 2 équivalents d'eau.

$$3C^{14}H^6O^2 + 2C^2AzH = C^{46}H^{18}Az^2O^4 + 2HO.$$

265. — Action de l'ammoniaque sur le benzile et sur l'essence d'amandes amères ; par M. Laurent (*Revue scientifique et industrielle*, t. XIX, p. 440).

On sait qu'en dirigeant un courant de chlore dans la benzoïne en fusion, on lui enlève 1 équivalent d'hydrogène ; on obtient un corps de nature encore mal définie, que M. Laurent nomme benzile $C^{14}H^5O^2$.

M. Laurent a examiné de nouveau l'action de l'ammoniaque sur le benzile; les produits qui se forment dans cette circonstance n'avaient pas été représentés de la même manière par M. Zinin et par lui.

Il a fait dissoudre du benzile dans de l'alcool absolu, à l'aide de la

chaleur, et pendant que la liqueur était encore chaude, il y a fait passer un courant d'ammoniaque. Par le refroidissement, et toujours sous l'influence du courant, il s'est formé un dépôt blanc pulvérulent; au bout de vingt-quatre heures de repos, ce dépôt était recouvert de petites aiguilles, et la dissolution renfermait d'autres matières. Le tout était un mélange de :

Imabenzile, presque insoluble dans l'alcool et l'éther bouillants;

Benzilimide, un peu soluble dans l'alcool et l'éther;

Benzilam, bien soluble dans l'alcool et l'éther;

Huile, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

En portant la liqueur à l'ébullition et la filtrant, l'imabenzile est resté sur le filtre.

Par le refroidissement, il s'est formé un dépôt d'aiguilles soyeuses extrêmement fines, de benzilimide, mêlées de quelques aiguilles plus grosses et plus grandes de benzilam.

Par la décantation et une évaporation spontanée, le benzilam s'est déposé sous forme de grosses aiguilles mêlées d'une petite quantité de benzilimide.

La dissolution surnageante renfermait l'huile et un peu de benzilam.

L'imabenzile a été lavé par l'éther.

La benzilimide a été cristallisée à plusieurs reprises dans l'alcool.

Le benzilam, redissous dans un mélange d'alcool et d'éther, a été abandonné à l'évaporation spontanée.

On a répété plusieurs fois la cristallisation de ces deux derniers produits.

Imabenzile. — Ce composé se présente sous la forme d'une poudre blanche, inodore, insoluble dans l'eau, et presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther bouillant.

Pour s'assurer de sa pureté, on en fait dissoudre une petite portion dans une très-grande quantité d'alcool ou d'éther bouillant. Par le refroidissement, il se dépose une poudre cristalline qui, examinée au microscope, ne doit offrir que des prismes droits à base rhombe, parfaitement nets, et dont les bases sont remplacées par deux facettes triangulaires qui reposent sur les arêtes verticales obtuses du prisme.

Il entre en fusion vers 140 degrés. Après avoir été fondu, il peut descendre jusqu'à la température ordinaire en devenant mou, visqueux, puis en se solidifiant très-lentement sans cristalliser. Mais alors il est décomposé, car il se dissout complétement dans l'éther,

en donnant au moins 2 produits, dont l'un est peu soluble dans l'éther.

Par la distillation, il ne laisse pas de résidu de charbon et ne donne pas de matières gazeuses, du moins en opérant sur de petites quantités.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le dissout facilement. En ajoutant de l'eau, il se forme un précipité de benzilimide; la dissolution filtrée ne renferme que de la potasse.

L'acide hydrochlorique, en dissolution dans l'alcool, est sans action sur lui.

L'acide nitrique, légèrement chauffé, le décompose rapidement avec dégagement de vapeurs rouges. Au bout de quelques secondes, il se trouve changé en une huile jaunâtre qui cristallise par le refroidissement. Cette matière se dissout facilement dans l'alcool, et elle y cristallise en petites aiguilles groupées autour du centre. Elle est insoluble dans l'ammoniaque.

L'acide sulfurique ordinaire dissout facilement l'imabenzile à l'aide d'une douce chaleur. Lorsqu'on étend la dissolution avec de l'eau, elle laisse déposer du benzilam.

L'imabenzile renferme : $C^{28}H^{11}AzO^{2}$.

Il se forme par l'action de 2 équivalents de benzile sur 1 équivalent d'ammoniaque avec élimination de 2 équivalents d'eau.

$$\underset{\text{Benzile.}}{C^{28}H^{10}O^{4}} + AzH^{3} = \underset{\text{Imabenzile.}}{C^{28}H^{10}O^{2}, AzH.} + 2HO.$$

Benzilimide. — Pour obtenir cette substance, on peut traiter le benzile par l'ammoniaque, ou bien faire bouillir l'imabenzile avec une dissolution alcoolique de potasse.

Elle se présente sous la forme d'aiguilles blanches, soyeuses, extrêmement fines, qui, vues au microscope, sont réunies en faisceaux ou en boules radiées très-légères.

Elle est médiocrement soluble dans l'alcool et l'éther.

Elle entre en fusion vers 130 degrés en donnant une matière qui devient gommeuse et ne se solidifie que lentement à la température ordinaire sans cristalliser. Elle distille en apparence sans se décomposer; mais le produit de la distillation est très-soluble dans l'éther, et il y cristallise en aiguilles par l'évaporation.

Une dissolution bouillante de potasse est sans action sur elle.

L'acide hydrochlorique ne la décompose pas. L'acide nitrique, à l'aide d'une douce chaleur, l'attaque facilement. Au bout de quelques secondes, il se forme une huile jaunâtre qui cristallise par le refroidissement. Cette huile est insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'éther, et elle y cristallise en aiguilles.

L'acide sulfurique concentré dissout facilement la benzilimide à l'aide d'une douce chaleur. En étendant l'acide avec de l'eau, il se forme un précipité de benzilam.

La benzilimide est isomère de l'imabenzile et s'exprime de même par :

$$C^{28}H^{11}AzO^{2}.$$

Benzilam. — On peut préparer ce composé en traitant le benzile par l'ammoniaque, ou bien en dissolvant la benzilimide ou l'imabenzile dans l'acide sulfurique.

Le procédé qui conviendrait sans doute le mieux serait le suivant.

Il faudrait traiter le benzile par l'ammoniaque. On chercherait ensuite simplement à éliminer la matière huileuse, et on traiterait le mélange de benzilimide, d'imabenzile et de benzilam par l'acide sulfurique ordinaire, à l'aide d'une douce chaleur. Lorsque la dissolution serait opérée, on y verserait de l'eau qui précipiterait le benzilam sous la forme d'une matière huileuse, mais qui se solidifierait presque immédiatement.

Après avoir lavé le benzilam d'abord avec de l'eau, puis rapidement avec un peu d'alcool, on le ferait dissoudre dans un mélange d'éther et d'alcool, afin d'obtenir de beaux cristaux par l'évaporation spontanée.

Le benzilam se présente sous la forme de beaux prismes incolores, cassants, que l'on pourrait prendre au premier abord pour du benzile non décomposé ou régénéré ; mais le système cristallin en est différent. Ce sont des prismes droits rectangulaires dont les bases sont remplacées par deux faces rectangles.

Le benzilam est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Dans le premier, il donne des prismes longs de 1 à 2 pouces ; dans le second, les cristaux sont moins longs, mais plus gros.

Il entre en fusion vers 105 degrés, et s'il a été incomplétement fondu, il recristallise en aiguilles vers cette température. Mais si la fusion a été complète, il peut descendre jusqu'à la température or-

dinaire, en restant solide, puis il devient peu à peu solide sans cristalliser.

Si on le réchauffe très-doucement, il devient opaque et cristallin. Il distille sans altération. Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse est sans action sur lui. L'acide sulfurique le dissout facilement, l'eau le sépare de l'acide sans altération. L'acide nitrique le décompose rapidement en donnant une huile qui cristallise en aiguilles par le refroidissement, et qui est insoluble dans l'ammoniaque. Ce produit paraît être semblable à celui que donnent la benzilimide et l'imabenzile dans les mêmes circonstances.

Toute l'eau qui a pu s'éliminer aux dépens du benzile et de l'ammoniaque a été séparée des éléments mis en réaction.

$$\underset{\text{Benzile.}}{C^{28}H^{10}O^{4}} + AzH^{3} = \underset{\text{Benzilam.}}{C^{28}H^{9}Az} + 4HO.$$

On comprend très-bien que l'acide sulfurique enlève de l'eau à l'imabenzile et à la benzilimide pour produire du benzilam. C'est le résultat ordinaire de l'action de cet acide.

Le produit indiqué par M. Zinin n'a pas été rencontré par M. Laurent.

M. Laurent signale, en terminant, la formation d'un nouveau produit qui résulte de l'action de la potasse et de l'ammoniaque sur l'essence d'amandes amères. Ce composé, qu'il appelle benzamile, aurait pour formule :

$$C^{28}H^{10}AzO^{2}.$$

Après avoir agité l'essence d'amandes amères avec de la potasse, M. Laurent distille, en laissant dans la cornue les dernières portions, le tiers environ. C'est sur ce tiers non distillé qu'il opère. Il le dissout dans un mélange d'alcool et d'éther, puis il y fait passer un courant de gaz ammoniac. Au bout de trois ou quatre jours, il se forme un dépôt blanc pulvérulent. Il décante la dissolution surnageante, lave le dépôt avec de l'éther, puis le fait bouillir avec une très-grande quantité de ce liquide.

La dissolution éthérée décantée s'est remplie, par le refroidissement, d'aiguilles soyeuses d'une finesse extrême. L'éther a laissé encore une poudre blanche du nouveau composé le benzamile.

Le benzamile est presque insoluble dans l'alcool, l'éther et l'huile de pétrole bouillants. Il fond vers 170 degrés; il peut descendre

ensuite jusqu'à la température ordinaire en restant liquide ou visqueux.

Plus tard il se solidifie.

Il distille en apparence sans décomposition, mais le produit est très-soluble dans l'éther. L'acide hydrochlorique et l'alcool bouillants le décomposent (il reste une petite quantité d'une poudre blanche, ce qui prouve que le benzamile sur lequel l'auteur a opéré n'était pas bien pur). Sa dissolution, abandonnée au refroidissement, donne de petites boules légères et radiées.

La potasse en dissolution dans l'alcool le décompose facilement. Par le refroidissement, il se dépose une matière cristalline. L'acide nitrique le transforme aussi en une huile qui cristallise par le refroidissement.

266. — Sur un réactif certain de la benzine; par M. W. Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 200).

M. Hofmann propose de convertir la benzine en nitrobenzide, et cette dernière en aniline, si facile à reconnaître par sa coloration au contact des chlorures d'oxydes.

On verse dans un tube à essai de l'acide nitrique fumant sur une goutte de benzine, jusqu'à ce que la coloration rouge brun qui se produit d'abord ait disparu et que le mélange ait pris une teinte jaune paille. Si l'acide n'est pas très-fort, il est convenable de maintenir le mélange quelques instants à l'ébullition, afin d'être parfaitement sûr de la transformation de la benzine en nitrobenzide. Par l'addition d'une certaine quantité d'eau à la solution acide, il se sépare quelques gouttelettes de nitrobenzide qui tombent au fond, pendant qu'une petite quantité du même corps reste en suspension dans la liqueur surnageante. On agite tout le mélange dans un tube avec environ la moitié de son volume d'éther, et on obtient ainsi une solution éthérée de nitrobenzide, qu'on verse dans une autre éprouvette. On ajoute alors à cette solution volumes égaux d'alcool et d'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, et on jette dans le mélange quelques morceaux de zinc en grenaille. Après que le dégagement d'hydrogène a duré environ cinq minutes, il s'est formé, aux dépens de la nitrobenzide, une quantité suffisante d'aniline qui se combine avec l'acide.

$$\underset{\text{Nitrobenzide.}}{C^{12}H^5AzO^4} + 6H = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7Az} + 4HO.$$

On sursature ensuite avec de la potasse, on agite de nouveau avec de l'éther dans lequel l'aniline se dissout. Quelques gouttes de cette solution éthérée, évaporées sur un verre de montre, et traitées par une solution de chlorure de chaux, donnent aussitôt des nuages d'un pourpre violet qui caractérisent l'aniline.

Lorsque la benzine est mélangée avec d'autres substances, il faut avoir soin de les éloigner autant que possible. A cet effet, on distille d'abord la liqueur avec des acides ou des alcalis, pour éloigner les bases ou les acides, et on recueille de préférence les premières portions du produit de la distillation.

M. Hofmann a réussi de cette manière à constater la présence de la benzine dans un mélange contenant au delà de 80 pour 100 de styrol.

Lorsque la benzine est mêlée d'huiles, il faut avoir soin de n'ajouter l'acide nitrique que peu à peu, et de refroidir autant que possible le mélange; car autrement la benzine pourrait se volatiliser avant de subir l'action de l'acide.

267. — Production de l'aniline chlorée et bromée; par M. W. Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 1). — **Sur la véritable composition de la chlorindatmite;** par le même (*ibid.*, t. LIII, p. 57).

M. Hofmann s'est proposé d'étudier l'action du chlore sur les alcalis organiques; il a fait un choix heureux en s'adressant d'abord à l'aniline, dont la composition est simple, dont la production est facile, et qui se rattache à plusieurs séries organiques aujourd'hui bien caractérisées.

Néanmoins, M. Hofmann n'a pas tardé à reconnaître que l'action du chlore et du brome sur l'aniline, dérangeait fortement la disposition moléculaire, et conduisait de suite à des groupements plus ou moins éloignés. C'est en partant des produits chlorés dont les congénères renferment de l'hydrogène et forment aisément de l'aniline, qu'il est parvenu à obtenir une série de produits alcaloïdes dans lesquels le chlore s'introduit par substitution : les éléments de l'aniline conservent complétement leur nombre moléculaire, et jusqu'à un certain point les propriétés primitives.

On sait avec quelle facilité l'indigo et les produits qui en dérivent donnent de l'aniline par l'action oxydante de la potasse caustique. Il était présumable que l'isatine dérivée de l'indigo, produit de l'oxydation de l'indigo

$$\underset{\text{Indigo.}}{C^{16}H^5AzO^2} + O^2 = \underset{\text{Isatine.}}{C^{16}H^5AzO^4}.$$

fournirait aussi de l'aniline au contact de la potasse caustique. C'est un premier point que M. Hofmann a constaté. Il devenait alors très-probable que les produits chlorés et bromés de l'isatine, transformés par le même réactif, engendreraient des produits chlorés et bromés conservant le groupement de l'aniline. C'est encore ce que l'expérience a réalisé entre les mains de M. Hofmann.

Voici les détails que fournit l'auteur de ce travail intéressant.

Action de l'hydrate de potasse en fusion sur l'isatine. — Lorsqu'on verse sur de l'isatine, dans une cornue tubulée, de la potasse caustique, elle se colore en rouge foncé, presque noir ; si l'on chauffe le mélange, les cristaux rouges se dissolvent sans changer de couleur ; mais aussitôt que la liqueur entre en ébullition, elle se colore en jaune orange, ce qui vient de la transformation de l'isatine en isatinate de potasse. Au commencement de la distillation, il ne passe que de l'eau ; mais à un certain degré de concentration qu'on atteint plus vite en jetant dans la cornue des morceaux d'hydrate de potasse solide, il s'y opère une réaction brusque, par suite de laquelle il distille avec de l'eau des gouttelettes incolores d'une huile douée de toutes les propriétés de l'aniline pure ; pendant l'opération, et surtout vers la fin, il se dégage de l'hydrogène libre : dans la cornue reste du carbonate de potasse.

On peut exprimer la décomposition que nous venons de décrire par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Isatine.}}{C^{16}H^5AzO^4} + 4(KO, HO) = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7Az} + 4(CO^2, KO) + 2H.$$

Action de la potasse hydratée en fusion sur la chlorisatine. — Quand on distille un mélange de chlorisatine, de lessive de potasse caustique et d'hydrate de potasse solide, on observe tout à fait les mêmes phénomènes qui ont été décrits plus haut, en parlant de l'isatine. La seule différence qu'on y rencontre est que le fluide huileux qui passe avec l'eau se solidifie en une masse blanche cristalline dans la cornue ou dans le récipient qu'on a soin de refroidir. Si la distillation est conduite avec précaution, de manière à ce qu'il ne jaillisse rien dans le col de la cornue, le liquide qui tombe dans le récipient

ne présente point la moindre réaction alcaline, tant qu'il se trouve encore dans la cornue une suffisante quantité d'eau. Mais, quand le mélange soumis à la distillation commence à se dessécher, il s'en dégage beaucoup d'ammoniaque, accompagnée d'hydrogène; la partie supérieure de l'appareil distillatoire se tapisse d'une substance bleue qui est parfois entraînée par les vapeurs d'eau jusque dans le récipient. On voit en même temps que les gouttes d'huile, qui distillaient au commencement incolores, deviennent brunes et ne se solidifient plus. Une fois qu'on est parvenu à ce point, il faut interrompre la distillation.

Il est très-facile de purifier la substance cristalline qui se réunit dans le récipient; on la jette sur un filtre et on la lave avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'on en ait éloigné la dernière trace d'ammoniaque. On l'obtient parfaitement pure en la dissolvant dans l'alcool bouillant dont elle se sépare par le refroidissement sous forme d'octaèdres réguliers.

Les analyses de cette substance prouvent que c'est de l'aniline, dont 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par 1 équivalent de chlore. Comme on retrouve dans cette combinaison toutes les propriétés et les caractères chimiques de l'aniline, on peut l'appeler aniline monochlorée.

Aniline monochlorée.

La substance purifiée fut brûlée par le chromate de plomb. La composition se traduit par la formule :

$$C^{12}H^{6}ClAz.$$

Le sel que cette base forme avec le bichlorure de platine confirme cette composition.

Propriétés de l'aniline monochlorée. — Cette base, soluble dans l'alcool, cristallise par le refroidissement ou l'évaporation en octaèdres réguliers, dont les faces hexaédriques sont presque toujours très-fortement développées, de même que sur les aluns. On peut obtenir ces cristaux parfaitement complets, avec axe d'une longueur d'un centimètre, ce qui permet de les soumettre à un examen cristallographique approfondi; la facilité avec laquelle ce corps cristallise est remarquable. Quand sa solution est évaporée à siccité, elle se change tout entière en cristaux réguliers qui sont inaltérables à l'air.

Cette base est très-soluble dans l'éther, ainsi que dans l'esprit de bois, l'acétone, le sulfide de carbone, les huiles grasses et volatiles. Elle est peu soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse, saturée à l'ébullition, se trouble et devient laiteuse, lorsqu'on la refroidit brusquement, tandis que lorsqu'elle se refroidit lentement, la base s'en sépare sous forme de petits octaèdres bien déterminés et doués de tout l'éclat du diamant. En secouant avec de l'éther la solution aqueuse de la base, celle-ci est enlevée à l'eau.

L'odeur de l'aniline monochlorée est agréable ; elle rappelle celle du vin ; son goût est aromatique, brûlant. Les cristaux fondent lorsqu'on les chauffe. Quand on fait cette expérience avec une quantité assez considérable de substance, on voit qu'entre 64 et 65 degrés, elle se transforme tout entière en une huile jaune et pesante qui se change par le refroidissement en une masse de gros octaèdres se solidifiant à 57 degrés.

Cette base est très-volatile, sa solution alcoolique ne peut être évaporée sans qu'on en perde beaucoup ; déjà à la température ordinaire les cristaux se volatilisent, ainsi qu'on peut le voir aux nuages blancs dont s'entoure une baguette humectée d'acide hydrochlorique. On peut la distiller très-facilement dans un courant de vapeur d'eau. En la soumettant seule à la distillation, elle se décompose en partie. On obtient une quantité de substance non altérée, et le même produit bleu dont il a été fait mention lors de la préparation de la base. Ces vapeurs brûlent avec une flamme brillante et très-fuligineuse dont la pointe est d'un vert bien prononcé. Cette base est plus pesante que l'eau. Sèche ou en dissolution aqueuse, elle est sans action sur le curcuma et le tournesol. Elle colore légèrement en vert la matière colorante des dahlias.

La couleur jaune foncé que les solutions acides de l'aniline communiquent au bois de sapin et à la moelle de sureau est aussi produite par les sels de la base chlorée. Mais l'aniline monochlorée ne produit pas avec le chlorure de chaux la couleur violette qui caractérise l'aniline. Sa solution aqueuse lorsqu'on la mêle avec celle du chlorure d'oxyde, ne prend qu'une très-légère teinte violette. Les solutions de ces sels se colorent de la même manière ; mais elles ne tardent pas à passer à l'orange. De même encore l'acide chromique n'a pas d'action sur une solution aqueuse de la base chlorée, qu'elle soit froide ou chaude, tandis que dans les mêmes circonstances l'aniline donne un précipité noir ou bleu verdâtre. Lorsqu'on verse de

l'acide chromique sur les cristaux de la substance, ils brunissent et se résinifient. En chauffant un mélange de cristaux et d'acide chromique solide, il s'enflamme au moment où la base entre en fusion.

Le chlorure ferrique n'est pas précipité par les solutions alcooliques et aqueuses de la base. Dans l'un et dans l'autre cas, le sel de fer verdit, parce qu'il se réduit en partie ; si on s'est servi d'une solution aqueuse ou des cristaux de la base, il s'en sépare, par l'ébullition, un produit d'oxydation violet noirâtre qui est soluble dans l'alcool.

Elle n'a pas d'action sur les sels ferreux, non plus que sur les sulfates d'alumine et de zinc, même lorsqu'on les fait bouillir avec les cristaux de la substance. Comme tous ces oxydes sont précipités par l'aniline, on doit en conclure que l'intensité de ses propriétés basiques a un peu diminué par la substitution du chlore à une partie de l'hydrogène.

Le sulfate de cuivre n'est pas précipité par la solution aqueuse de l'aniline monochlorée. Mais si dans la solution bouillante du sulfate de cuivre on projette quelques cristaux de cette substance, elle se décompose aussitôt, tandis qu'il se produit une masse cristalline de teinte bronzée, insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool bouillant, dont elle se sépare par le refroidissement sous forme de paillettes cristallines. Il paraît que c'est une combinaison formée de sulfate de cuivre et de base chlorée.

En versant la solution aqueuse de cette substance dans la solution des chlorures de mercure, de platine, de palladium et d'or, il se produit des sels doubles de la base avec ces chlorures. Le sel double de mercure est blanc ; ceux de platine et de palladium ont une magnifique teinte jaune orangé. Le précipité qu'elle produit dans le sel d'or est rouge brun.

La solution de la base dans l'alcool froid est sans action sur la teinture de noix de galle ; à chaud, elle en précipite des flocons jaunes.

La solution aqueuse n'a pas d'action sur les autres réactifs.

Combinaisons de l'aniline monochlorée. — La facilité remarquable avec laquelle cette base cristallise est aussi le partage de la plupart de ses composés avec les acides. Presque tous se précipitent sous forme de bouillie cristalline lorsqu'on verse un acide dans la solution alcoolique de la base. On les purifie en les redissolvant dans l'eau bouillante ou l'alcool, et les y laissant cristalli-

ser. Tous ces sels sont blancs, sauf les sels doubles de platine, de palladium et d'or ; néanmoins les plus beaux cristaux des premiers ont presque toujours une légère teinte jaunâtre. Si on emploie un excès d'acide, il colore les cristaux en violet. Ces composés se forment avec un dégagement de chaleur sensible et présentent les caractères de véritables sels, puisqu'ils sont susceptibles de double décomposition.

La base chlorée ne possède pas de réaction alcaline et n'est pas capable de neutraliser les acides; aussi tous les sels possèdent-ils une réaction acide. On peut fondre un grand excès de cette base dans une solution d'acide hydrochlorique très-étendu, sans parvenir à détruire la réaction acide.

Ces sels sont décomposés avec une grande facilité par les alcalis libres et carbonatés; l'acide carbonique de ces derniers ne pouvant pas se combiner avec la base, se dégage. La base se précipite alors sous forme d'un coagulum cristallin. L'ammoniaque possède la même réaction sur les solutions des sels. Si l'on chauffe dans un tube un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque solide et de cristaux de la base, il se dégage de l'ammoniaque, tandis qu'un hydrochlorate de la base se sublime sur les parties froides du tube.

La capacité de saturation de la base chlorée est la même que celle de l'aniline.

Quant à la constitution des sels de l'aniline monochlorée, elle est absolument la même que celle des sels de l'ammoniaque, c'est-à-dire qu'elle s'unit directement aux hydracides, tandis qu'elle ne s'unit aux oxacides qu'en s'appropriant les éléments de 1 équivalent d'eau.

Sulfate monochloranilique SO^3, $C^{12}H^6ClAz + HO$. — Lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide sulfurique dans la solution alcoolique de la base, elle se prend en une masse cristalline. Si on la dissout dans l'eau bouillante, le sulfate s'en sépare par refroidissement sous forme de feuillets entrelacés, doués d'une légère teinte violette.

Ce sel cristallise par refroidissement de sa solution dans l'alcool bouillant, où il est moins soluble que dans l'eau, en aiguilles brillantes comme de l'argent et groupées en étoiles. On ne put en déterminer la forme. Il fut impossible d'en obtenir des cristaux mieux déterminés, même en laissant la solution aqueuse ou alcoolique s'évaporer spontanément dans une cloche au-dessus de l'acide sulfurique. Le sulfate monochloranilique n'est pas volatil. Lorsqu'on le

chauffe il se dégage une partie de la base non altérée, tandis que le résidu noircit, et qu'il se produit de l'acide sulfureux.

La formule est la suivante :

$$SO^3, C^{12}H^6ClAz + HO.$$

Bioxalate monochloranilique $2C^2O^3, C^{12}H^6ClAz + HO + 2HO$. — M. Hofmann fit dissoudre des cristaux de la base dans une solution aqueuse chaude d'acide oxalique, qui, en se refroidissant déposa un sel; celui-ci, redissous dans l'eau bouillante, y cristallisa en affectant des formes analogues à celles du salpêtre. Il se compose d'aiguilles qui, formées par l'agrégation d'une foule de petits prismes agglomérés entre eux, ne peuvent être déterminées. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool; il est incolore et doué d'un goût douceâtre et brûlant. Sa solution se colore à l'air et dépose lentement une poudre rouge.

L'oxalate d'aniline monochlorée est un bisel; il se représente très-exactement comme l'indique la formule par l'union de 2 équivalents d'acide oxalique monohydraté et de 1 équivalent d'aniline chlorée, retenant 1 équivalent d'eau.

$$2(C^2O^3, HO) + C^{12}H^6ClAz, HO.$$

C'est encore un sel acide qui prend naissance lorsqu'on verse un peu d'acide oxalique dans une dissolution alcoolique d'aniline monochlorée.

L'aniline placée dans les mêmes circonstances que l'aniline monochlorée forme avec l'acide oxalique un sel neutre.

$$C^2O^3, C^{12}H^7Az, HO.$$

Hydrochlorate monochloranilique $ClH, C^{12}H^6ClAz$. — La solution de la base chlorée dans l'acide hydrochlorique saturée à 100°, donne en se refroidissant de gros cristaux incolores et transparents qu'on obtient de la plus grande beauté en les redissolvant dans l'eau, et en laissant cette solution étendue s'évaporer lentement sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique. Ces cristaux sont inaltérables à l'air; chauffés, ils deviennent blancs et opaques; chauffés lentement et avec précaution dans un tube, ils s'y subliment sans se décomposer comme le chlorhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'on chauffe brusquement, le sel se décompose en dégageant des vapeurs bleu violacé.

Nitrate monochloranilique. — On l'obtient en dissolvant la base chlorée dans l'acide nitrique étendu et chaud. Par le refroidissement, la solution se remplit de gros cristaux feuilletés, ordinairement rougeâtres.

Ce sel est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé dans un tube, il fond et se change en une masse de couleur foncée qui, dissoute dans l'alcool, lui communique une magnifique couleur bleue violacée, et cristallise en partie sans paraître s'être altéré. Il est impossible de sublimer ce sel.

Phosphate monochloranilique. — La solution alcoolique de la base se prend en une masse de feuillets cristallins quand on y verse une solution d'acide phosphorique. Ces cristaux sont assez solubles dans l'eau et l'alcool.

Chlorure double de platine et d'aniline monochlorée $ClH, C^{12}H^{5}ClAz + PtCl^{2}$. — Le bichlorure de platine produit dans la solution chlorhydrique de la base chlorée un précipité jaune orange. Si on mélange les deux solutions bouillantes, elles se prennent par le refroidissement en une masse composée de feuillets cristallins mous. Ce sel double est très-soluble dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante, dans l'alcool, et même dans un mélange d'alcool et d'éther. Pour le purifier on le lave avec un peu d'eau froide jusqu'à ce qu'elle s'en écoule incolore; elle conserve toujours une réaction acide. Ce sel double, exposé humide à l'action de la lumière, s'y recouvre d'une pellicule violette provenant sans doute de l'action oxydante du bichlorure de platine sur la substance humide. En laissant évaporer sa solution aqueuse au-dessus de l'acide sulfurique, le sel double cristallise en choux-fleurs, ne présentant pas de facettes. Chauffé avec de la potasse caustique, il se décompose sans laisser distiller de la base chlorée.

Chlorure double de mercure et d'aniline monochlorée. — On obtient facilement ce sel en aiguilles lorsqu'on verse une solution alcoolique de la base dans une dissolution bouillante de sublimé. Au premier moment, la liqueur reste claire; mais au bout de peu d'instants, elle commence à se troubler, et finit par se prendre en une bouillie d'aiguilles cristallines.

Lorsqu'on mêle les solutions de protochlorure d'étain et d'aniline monochlorée, le mélange, d'abord limpide, se solidifie après quelques moments en une masse cristalline et brillante comme de l'argent.

Lorsqu'on traite l'aniline monochlorée par l'acide hydrochlorique et le chlorate de potasse, on obtient du chloranil, mais en même temps se forme de l'acide chlorophénisique.

L'action directe du chlore fournit, comme avec l'aniline, de l'acide chlorophénisique, et de plus de l'aniline trichlorée $C^{12}H^4Cl^3Az$ dont l'étude sera faite plus loin.

En mélangeant l'aniline monochlorée avec le brome ou l'eau bromée, on enlève encore 2 équivalents d'hydrogène qui se trouvent remplacés par 2 équivalents de brome; on a ainsi $C^{12}H^4ClBr^2Az$, qui correspond à la bromaniloïde de M. Fritzsche $C^{12}H^4Br^3Az$.

L'acide nitrique agit vivement sur l'aniline monochlorée; M. Hofmann se borne à signaler la coloration de l'acide en rouge écarlate. Par le refroidissement se séparent des aiguilles d'un jaune d'or. La chaux caustique chauffée au rouge et sur laquelle on dirige de l'aniline monochlorée, présente une réaction remarquable. La base chlorée se dédouble, abandonne du chlore, dégage de l'ammoniaque, forme du chlorure de calcium, laisse un résidu charbonneux et régénère de l'aniline.

La baryte caustique ne paraît pas agir de même, car en mêlant avec soin la chlorisatine $C^{16}H^4ClAzO^4$ avec de la baryte caustique et chauffant avec lenteur, M. Hofmann a obtenu un produit distillé n'ayant pas la moindre réaction alcaline et un résidu tout à fait exempt de chlore.

Le potassium agit profondément sur l'aniline monochlorée; il se fait du chlorure et du cyanure de potassium, avec un dépôt de charbon abondant.

En remplaçant la chlorisatine par la bichlorisatine, M. Hofmann avait chance sans doute d'obtenir de l'aniline bichlorée; mais il a agi sur de trop petites quantités de matière pour pouvoir assurer que la réaction se passe conformément aux prévisions théoriques.

L'isatine ne forme pas de produit trichloré; mais en traitant l'aniline monochlorée par un excès de chlore, on obtient un mélange d'acide chlorophénisique et d'aniline trichlorée. On les sépare très-bien en les distillant sur un excès de potasse qui demeure combinée à l'acide.

L'aniline trichlorée passe avec les vapeurs d'eau et va se rassembler dans le récipient où elle nage au-dessus de l'eau, sous forme de longues aiguilles cristallines. Comme ce corps est très-volatil, il faut se servir dans cette opération d'un réfrigérant.

L'aniline trichlorée n'est que peu soluble dans l'eau ; elle se dissout aisément dans l'alcool et l'éther. Ces solutions sont neutres ; elle ne s'unit pas plus aux bases qu'aux acides, puisqu'on peut l'extraire par distillation d'une eau acide ou alcaline. On n'obtient jamais que fort peu de cette substance.

Dans une note publiée immédiatement après le Mémoire que nous analysons, M. Hofmann annonce qu'il a constaté que la chlorindatmite de M. Erdmann, dans laquelle ce dernier ne soupçonnait pas la présence de l'azote, n'était pourtant que de l'aniline trichlorée.

Aniline chlorobromée $C^{12}H^{4}ClBr^{2}Az$. — Cette combinaison, déjà signalée plus haut, s'obtient en faisant agir directement le brome sur la base chlorée. En versant sur ses cristaux du brome anhydre, il se passe une action très-violente; il se dégage beaucoup d'acide hydrobromique, et la liqueur qui s'échauffe fortement se colore en violet. On continue à ajouter du brome jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé même par la masse en fusion. Arrivé à ce point, on laisse refroidir, puis on lave avec de l'eau la masse solide cristalline qui s'est formée, jusqu'à ce qu'on en ait éloigné tout l'acide hydrobromique. En la dissolvant dans l'alcool, on obtient des prismes qui ont souvent une teinte rougeâtre.

Ce corps est insipide et inodore ; il est parfaitement insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond sous l'eau en une huile brune qui distille facilement avec les vapeurs d'eau, et se condense dans le récipient en aiguilles blanches. L'aniline chlorobromée n'a plus le caractère d'une base ; elle se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant ; mais par le refroidissement, la plus grande partie de la substance cristallise sans altération. Sa solution froide est précipitée par l'eau. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en violet. Cette solution est aussi précipitée par l'eau. La potasse ne décompose pas plus que l'ammoniaque l'aniline chlorobromée qui se dissout dans ces liquides sans éprouver la moindre altération. Elle ne se combine pas avec les chlorures de platine et de mercure, non plus qu'avec l'oxyde de plomb. L'acide nitrique la décompose.

Action de l'hydrate de potasse en fusion sur la bromisatine. — On pouvait prévoir que les isatines bromées donneraient les mêmes résultats que les isatines chlorées. C'est ce que l'expérience est venue prouver de la manière la plus complète.

La bromisatine s'obtient très-facilement d'après les indications de

M. Hofmann, en faisant agir l'eau bromée sur l'isatine. On fait bouillir avec de l'alcool le corps obtenu de cette manière; le résidu, lavé avec de l'eau pour en écarter l'acide hydrobromique et dissous dans l'alcool bouillant, se sépare de cette dissolution par le refroidissement en prismes brillants.

En distillant avec de l'hydrate de potasse la bromisatine ainsi obtenue, on observe absolument les mêmes phénomènes que lorsqu'on soumet au même traitement la chlorisatine; il distille alors une nouvelle base bromée

Aniline monobromée. — Le produit brut de cette distillation est tout aussi facile à purifier que la base chlorée qui lui correspond. L'analyse et le mode de formation des bases chlorées et bromées ne laissent pas le moindre doute sur la composition de cette dernière. Sa formule s'exprime par :

$$C^{12}H^{6}BrAz.$$

Le sel double platinique de la base confirme cette composition.

Propriétés de l'aniline monobromée. — La base bromée ressemble tout à fait à la base chlorée correspondante. Elle cristallise comme l'aniline monochlorée et avec la même facilité, en octaèdres réguliers incolores, dont la forme rappelle celle de la base chlorée tout autant que le bromure potassique ressemble au chlorure; toutes deux ont la même odeur, le même goût, et en général leurs propriétés sont les mêmes. Cependant le point de fusion de la base bromée est un peu inférieur à celui de la base chlorée. A 60 degrés, elle est transformée tout entière en une huile violette qui, en se solidifiant, fait descendre le thermomètre à 16 degrés.

Les sels de cette base teignent en jaune le bois de sapin comme ceux de l'aniline et de la base chlorée. Sa solution communique à celle du chlorure de chaux une teinte violette faible; mais plus intense que celle de la combinaison chlorée correspondante; ses sels colorent la solution de chlorure de chaux en rouge brun.

Combinaisons de l'aniline monobromée. — La formation et la préparation des sels de l'aniline monochlorée sont en général applicables aux sels de la base bromée.

Oxalate monobromanilique $C^{2}O^{3}, C^{12}H^{6}BrAz + HO$. — On l'obtient en mêlant la solution alcoolique de la base avec une solution aqueuse d'acide oxalique, sous forme de précipité cristallin qu'on recueille

sur un filtre ; si on le dissout dans l'eau bouillante, le sel se sépare, par le refroidissement, en cristaux confus. Ces cristaux, peu solubles dans l'eau et l'alcool, sont insolubles dans l'éther.

La base bromée forme donc, comme l'aniline, un sel neutre avec l'acide oxalique, tandis que la base chlorée donne, dans les mêmes conditions, un sel acide.

Hydrochlorate monobromanilique $ClH + C^{12}H^{6}BrAz$. — Ce sel, qu'on obtient en dissolvant directement de l'aniline monobromée dans l'acide hydrochlorique, se sépare de la solution saturée à 100 degrés en une masse fibreuse, rayonnée, d'un éclat perlé. En évaporant lentement sa solution sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, on l'obtient en beaux cristaux bien déterminés.

Chlorure double de platine et d'aniline monobromée ClH, $C^{12}H^{6}BrAz + PtCl^{2}$. — Ce composé se précipite lorsqu'on mèle avec du bichlorure de platine une solution de la base dans l'acide hydrochlorique. Il est impossible de le distinguer par sa forme extérieure du sel correspondant de la base chlorée

Aniline bibromée.—Lorsqu'on distille la bibromisatine (1) avec de l'hydrate de potasse, il passe un fluide oléagineux qui se solidifie dans le récipient en une substance cristalline.

Lorsqu'on lave cette masse avec de l'eau, de manière à éloigner jusqu'aux dernières traces de l'ammoniaque qui passe à la fin de la distillation, et qu'on la dissout ensuite dans l'alcool bouillant, on l'obtient en cristaux d'un blanc éclatant.

Propriétés de l'aniline bibromée. — L'aniline bibromée se représente exactement par $C^{12}H^{5}Br^{2}Az$. Ses propriétés ont beaucoup de rapport avec celles de l'aniline monobromée.

Cependant ses cristaux possèdent une tout autre forme ; elle ne cristallise pas en octaèdres comme l'aniline monobromée ; mais bien en prismes quadrilatères aplatis, assez gros, mais ne présentant pas de facettes terminales.

Cette base est soluble dans l'alcool bouillant, d'où la plus grande partie se sépare par le refroidissement. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, qui se trouble en se refroidissant et la dépose peu à peu sous forme d'aiguilles blanches très-déliées. Les cristaux de la

(1) Toute la bibromisatine employée pour ces recherches a été préparée en faisant digérer pendant quelque temps de la bromisatine avec un grand excès de brome.

base fondent entre 50 et 60 degrés en une huile foncée qui reste encore longtemps fluide, lors même qu'elle est devenue froide, et se prend brusquement en une masse cristalline lorsqu'on l'agite. La solution de la base teint le bois de sapin en jaune, de même que l'aniline.

Combinaisons de l'aniline bibromée. — Cette substance est une base, mais dont les propriétés électropositives sont beaucoup moins prononcées que celles de l'aniline monochlorée ou monobromée. Elle se dissout dans les acides, d'où les alcalis la précipitent. Sa solution dans l'acide hydrochlorique donne, avec le chlorure de platine, le précipité cristallin jaune orangé qui caractérise les bases organiques. Elle forme avec les acides des sels cristallisables semblables à ceux de l'aniline monobromée.

La solution de cette base dans l'acide hydrochlorique bouillant dépose en se refroidissant un sel qui cristallise en palmes.

Sa composition conduit à la formule

$$ClH,\ C^{12}H^{5}Br^{2}Az,$$

mais cette combinaison se décompose déjà lorsqu'on la dissout dans l'eau chaude. La base se sépare et monte à la surface, où elle apparaît sous forme de gouttelettes d'huile incolore. On s'aperçoit aussi du peu de stabilité de cette combinaison en dissolvant la base dans un grand excès d'acide hydrochlorique, et évaporant cette solution sous une cloche, au-dessus de la chaux caustique. Après quelque temps on obtient des cristaux qui ne sont que peu solubles dans l'eau, et ne sont autre chose que la base pure.

L'aniline tribromée, découverte depuis plusieurs années par M. Fritzsche, qui la nomme bromaniloïde, ne possède aucune propriété basique. C'est un corps tout à fait indifférent. Sa composition conduit exactement à la formule

$$C^{12}H^{4}Br^{3}Az.$$

Le travail de M. Hofmann est un des meilleurs exemples qu'on puisse offrir de l'altération progressive des propriétés d'une substance organique dans laquelle on remplace l'hydrogène par une proportion équivalente de chlore.

Les faits que nous venons de reproduire ne sont qu'une longue

démonstration du principe général que nous signalons, et sur lequel il serait inutile d'insister.

L'aniline se modifie par la substitution aussi bien que la liqueur des Hollandais et l'éther hydrochlorique du méthylène; aussi bien que l'éther formique de l'alcool et l'éther acétométhylique. Il serait facile de multiplier les citations.

268. — Note sur la nitraniline et sur l'azobenzide; par MM. Muspratt et Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 27).

En faisant agir l'hydrosulfate d'ammoniaque sur la binitrobenzide, on obtient un produit basique qui peut se représenter par

$$C^{12}H^{6}, AzO^{4}, Az.$$

Cette substance paraît dériver de l'aniline, qui se combinant intimement à l'acide nitrique, céderait 1 équivalent d'hydrogène à l'état d'eau.

$$C^{12}H^{7}Az + AzO^{5}, HO = C^{12}H^{6}, AzO^{4}\,Az + 2HO.$$

MM. Muspratt et Hofmann avaient cherché vainement à obtenir cette substance par l'action directe de l'acide nitrique sur l'aniline; la réaction est toujours trop énergique.

La nitraniline forme des combinaisons régulières avec les acides; les auteurs de cette découverte se proposent de revenir sur son étude.

En préparant l'azobenzide découverte par M. Mitscherlich, MM. Muspratt et Hofmann ont reconnu qu'il se fait en même temps de l'acide oxalique et une grande quantité d'aniline.

L'azobenzide ne diffère de l'aniline que par 2 équivalents d'hydrogène qui lui manquent :

Aniline..... $C^{12}H^{7}Az$.
Azobenzide..... $C^{12}H^{5}Az$.

Il serait facile de construire une équation pour expliquer cette production simultanée aux dépens des éléments de l'alcool et de la nitrobenzide; cette dernière, en effet, fournit l'azobenzide au contact de l'alcool et de la potasse. Mais comme d'autres composés prennent aussi naissance, l'équation n'aurait rien de rigoureux.

269. — Sur une nouvelle classe de composés organiques; par M. Ch. Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 88). (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1031, et t. XXI, p. 284).

L'oxalate d'aniline se décompose de 100 à 160 ou 180 degrés. Il fond d'abord, entre en ébullition en dégageant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'aniline; il laisse un résidu légèrement coloré, liquide à chaud et se concrétant à froid. Ce résidu est composé de deux corps que l'auteur de ce travail appelle oxanilide et formanilide; ce sont, en d'autres termes, de l'oxalate et du formiate d'aniline qui ont supporté une perte d'eau et dans lesquels les acides constitutifs et l'aniline se trouvent dans un état de combinaison analogue à celui que M. Dumas a signalé dans l'oxamide.

La production de l'oxanilide s'explique par une simple élimination d'eau qui porte sur les principes constituants de l'oxalate d'aniline. Quant à la formanilide, elle dérive pareillement du formiate d'aniline, dont on comprend sans peine la production dans la réaction précédente, aux dépens de l'acide oxalique que la chaleur détruit, comme on sait, en acide formique, oxyde de carbone, eau et acide carbonique.

Oxanilide. — On isole cette substance en épuisant à froid, avec de l'alcool, le résidu de l'action de la chaleur sur l'oxalate d'aniline. L'alcool se charge de la formanilide, et laisse l'oxanilide à l'état de paillettes nacrées. L'oxanilide fond à 245 degrés : elle bout à 320 et distille en partie sans altération. Sa vapeur est âcre. Elle est insoluble dans l'eau et l'éther; l'alcool bouillant la dissout à peine.

Les acides et les alcalis étendus et bouillants ne l'attaquent pas; mais la potasse concentrée dégage, par la chaleur, de l'aniline, et régénère l'acide oxalique.

L'acide sulfurique concentré dégage à chaud de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone ; comme avec les oxalates, il se forme en outre un produit particulier qui sera indiqué plus loin.

L'oxalate d'aniline a pour formule :

$$C^2O^3, HO, C^{12}H^7Az.$$

Il perd 2 équivalents d'eau en devenant oxanilide; on a ainsi :

$$\underset{\text{Oxalate d'aniline.}}{C^2O^3, HO, C^{12}H^7Az} = \underset{\text{Oxanilide.}}{C^2O^2, C^{12}H^6Az} + 2HO.$$

Formanilide. — L'alcool qui a séparé la formanilide du composé précédent est évaporé, puis repris par l'eau : l'eau dissout la formanilide et la sépare d'une matière brune ou rouge qui se forme dans la réaction. Par l'évaporation de la solution aqueuse la formanilide se sépare en gouttelettes huileuses, ou bien, si la concentration a été portée moins loin, elle cristallise en prismes rectangulaires aplatis.

Ce corps est assez soluble dans l'eau, surtout dans l'eau chaude, plus soluble encore dans l'alcool; il communique à ses dissolutions une saveur amère. Il fond à 46° et se laisse refroidir ensuite bien au-dessous de cette température en restant liquide; mais il se solidifie par l'agitation. Il reste liquide plusieurs jours dans l'eau.

Les acides et les alcalis le décomposent lentement à froid, rapidement à chaud : la potasse dégage de l'aniline, et l'acide sulfurique de l'acide formique. L'acide sulfurique concentré donne de l'oxyde de carbone pur dès qu'on chauffe.

Le formiate d'aniline a pour formule :

$$C^2HO^3, HO, C^{12}H^7Az.$$

Il perd 2 équivalents d'eau en donnant la formanilide; on a ainsi :

$$\underset{\text{Formiate d'aniline.}}{C^2HO^3, HO, C^{12}H^7Az} = \underset{\text{Formanilide.}}{C^2HO^2, C^{12}H^6Az} + 2HO.$$

Benzanilide. — Lorsqu'on chauffe un mélange de chlorure de benzoïle $C^{14}H^5ClO^2$ et d'aniline $C^{12}H^7Az$, bien desséchés l'un et l'autre, ces deux corps réagissent et se prennent en masse cristalline. On enlève par l'eau bouillante de l'hydrochlorate d'aniline qui prend naissance, et par de l'eau alcaline on extrait un peu d'acide benzoïque ; le résidu est dissous dans l'alcool d'où il cristallise. La réaction se fait entre le chlore du chlorure de benzoïle et 1 équivalent d'hydrogène de l'aniline. On a ainsi :

$$\underset{\text{Chlorure de benzoïle.}}{C^{14}H^5ClO^2} + \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7 Az} = \underset{\text{Benzanilide.}}{C^{14}H^5O^2, C^{12}H^6Az} + HCl.$$

Acide sulfanilique. — Lorsqu'on chauffe le sulfate d'aniline il se fait, par une réaction analogue aux précédentes, une perte d'eau aux dépens des éléments du sel organique. Mais le produit, analogue à l'acide oxamique, possède des propriétés acides.

On peut encore préparer l'acide sulfanilique en traitant l'oxanilide ou la sulfanilide par l'acide sulfurique, ou bien encore le mélange de ces deux substances tel qu'il s'obtient dans la décomposition de l'oxalate d'aniline par la chaleur. On délaie ce mélange dans de l'acide sulfurique concentré de manière à en former une bouillie épaisse, et l'on chauffe modérément dans un petit ballon tant qu'il se fait effervescence. Lorsque les gaz cessent de se dégager, on verse le liquide dans une capsule plate et on l'abandonne à l'air humide. L'acide sulfanilique se concrète en une bouillie cristalline qu'on délaie dans l'eau froide, qu'on lave à froid, et qu'on fait dissoudre ensuite dans l'eau bouillante. L'acide cristallise, par le refroidissement, en lames rhombes brillantes.

Il est fort soluble dans l'alcool; il décompose les carbonates et se combine très-bien aux bases. Il a pour formule :

$$2SO^3, C^{12}H^7Az.$$

Comme son union avec les bases détermine l'élimination de 1 équivalent d'eau, on peut disposer les éléments de la manière suivante :

$$S^2O^5, C^{12}H^6Az, HO.$$

Le sel de soude se représente par

$$S^2O^5, C^{12}H^6Az, NaO + Aq.$$

L'eau de cristallisation se perd à 100°.

Les sulfanilates de baryte et d'argent sont cristallins.

Le sulfanilate d'aniline se produit par l'action directe de l'acide sur l'aniline.

La solution aqueuse d'acide sulfanilique est colorée en rouge brun par l'acide chromique, qui colore les sels d'aniline en bleu d'indigo. Le brome donne un précipité blanc, caillebotté.

Les sels d'aniline et les produits qui en dérivent ne sont pas entièrement décomposés par la chaux potassée : de l'aniline se soustrait à la réaction. Ces composés échappent ainsi à la méthode analytique proposée par MM. Will et Varrentrapp pour le dosage de l'azote.

On reconnaît de plus en plus l'avantage qu'il y a, dans l'analyse organique, à doser tous les éléments sous leur forme ultime, et à don-

ner ainsi la préférence aux agents qui provoquent la destruction la plus profonde.

270. — Suite des recherches sur les anilides ; par M. Ch. Gerhardt (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 758).

Lorsqu'on mélange une solution étendue de sulfate de cuivre avec de l'aniline délayée dans l'eau et étendue d'un peu d'alcool jusqu'à disparition du trouble laiteux, on obtient une combinaison qui se précipite sous forme de paillettes de couleur pistache.

Cette combinaison, qui se présente par

$$SO^3CuO + 2C^{12}H^7Az,$$

est très-stable une fois qu'elle a été desséchée ; on peut la laver à l'eau froide, mais l'eau bouillante la décompose immédiatement. Si l'on opère dans une cornue, il passe des vapeurs d'aniline : l'eau se charge de sulfate d'aniline, tandis qu'il se dépose un sulfate de cuivre basique.

La combinaison précédente peut donner naissance à des sulfanilates de cuivre. En effet, lorsqu'on chauffe fortement, la masse devient noire ; il se développe des vapeurs d'aniline, et si l'on délaie ensuite la masse dans l'eau, l'acide chromique y détermine la coloration rouge caractéristique des sulfanilates.

Le sulfanilate de cuivre, préparé directement, ne se forme bien qu'avec l'acide sulfanilique et l'hydrate d'oxyde de cuivre. Ce sel se dissout et se dépose par concentration de la liqueur en prismes raccourcis d'un vert foncé presque noir, durs et brillants. Ils perdent 2 équivalents d'eau au-dessus de 100 degrés, et deviennent d'un jaune clair.

Le sel se représente ainsi par :

$$S^2O^5, C^{12}H^6Az, HO + CuO, HO.$$

La chaleur enlève les 2 équivalents d'eau qu'on rend au sel en le redissolvant.

Le sulfanilate d'ammoniaque s'obtient en belles tables rectangulaires assez minces et douées de beaucoup d'éclat.

Nous avons reproduit tout ce que renferme *la suite des recherches sur les anilides ;* on voit qu'indépendamment du procédé algébrique, qu'il applique avec tant de bonheur (ci-dessus, page 372), M. Gerhardt sait encore par une méthode non moins heureuse dé-

biter le moindre travail en une multitude de *recherches* considérables. C'est une double recette, assez médiocre, il est vrai, pour les résultats scientifiques, mais très-favorable aux apparences stéréotypiques.

271. — Sur l'amarine et quelques autres produits dérivés de l'essence d'amandes amères; par M. A. Laurent (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXI, p. 221). — **Sur une nouvelle base organique;** par M. G. Fownes (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 363).

La nouvelle base de M. Fownes ne diffère pas de l'amarine précédemment indiquée par M. Laurent; ce dernier a fourni depuis sa découverte quelques détails que nous réunissons à ceux que vient de donner M. Fownes.

Lorsqu'on mélange l'essence d'amandes amères avec de l'ammoniaque, il se fait de l'hydrobenzamide par la combinaison de 2 équivalents d'ammoniaque avec 3 équivalents d'essence.

$$\underset{\text{Essence.}}{C^{42}H^{18}O^{6}} + 2AzH^{3} = \underset{\text{Hydrobenzamide ou amarine.}}{C^{42}H^{18}Az^{2}} + 6HO.$$

Si l'on fait bouillir l'hydrobenzamide qui se forme ainsi avec de la potasse caustique, il se produit des flocons bruns cristallins ou bien une huile pesante qui se solidifie par le refroidissement. Les flocons cristallins, aussi bien que l'huile solidifiable, consistent en amarine. Il s'est fait un simple changement isomérique, car l'amarine présente la même composition que l'hydrobenzamide.

Les sels d'amarine sont peu solubles dans l'eau, à l'exception de l'acétate : l'ammoniaque en sépare l'amarine sous forme de caillots, dont le volume diminue par le lavage à l'eau froide.

L'amarine est incolore, inodore, très-légèrement amère; elle bleuit lentement le papier de tournesol rouge et humide. Elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant, dont elle se dépose en aiguilles. Elle se dissout facilement dans l'éther.

L'amarine fond à 100 degrés, et forme par le refroidissement une masse solide vitreuse, transparente, non cristalline. Soumise à la distillation sèche, elle se volatilise presque complétement en laissant un résidu charbonneux très-faible. De l'ammoniaque se dégage et le récipient condense une matière huileuse, très-volatile, ayant l'odeur de la benzine; tandis que dans le col de la cornue cristallise une

matière solide, assez abondante, que M. Fownes représente par $C^{21}H^{8}Az$. C'est un corps tout à fait indifférent, sur la nature duquel il serait difficile de se prononcer en ce moment.

Chauffée avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, l'amarine produit une grande quantité d'acide benzoïque, qui se dégage avec les vapeurs d'eau.

L'acide nitrique produit la même réaction avec moins de netteté.

L'acide hydrochlorique se combine avec l'amarine, et donne un sel peu soluble dans l'eau bouillante qui se représente par

$$C^{42}H^{18}Az^{2}, HCl, HO.$$

La quantité d'eau est seulement de 2,4 pour 100, un peu moins qu'il n'en faut pour 1 équivalent.

Le chlorure double d'amarine et de platine renferme

$$C^{42}H^{18}Az^{2}, HCl, PtCl^{2}.$$

Il se prépare directement avec la solution alcoolique des deux chlorures.

Le sulfate d'amarine est soluble dans l'eau et l'alcool. Le nitrate est peu soluble : il renferme 1 équivalent d'eau.

$$AzO^{5}, HO, C^{42}H^{18}Az^{2}.$$

M. Laurent termine la note qu'il donne sur l'amarine par l'indication d'un composé qui prendrait naissance par la réaction de l'ammoniaque sur la benzoïne.

Benzoïnam. — Le benzoïnam a pour formule :

$$C^{56}H^{24}Az^{2}O^{2}.$$

En multipliant par quatre l'équivalent de l'hydrure de benzoïle et en faisant réagir 2 équivalents d'ammoniaque, on a :

$$\underset{}{C^{14}H^{6}O^{2}} \times 4 = \underset{\text{Benzoïne.}}{C^{56}H^{24}O^{8}} + 2AzH^{3} = \underset{\text{Benzoïnam.}}{C^{56}H^{24}Az^{2}O^{2}} + 6HO.$$

En mettant dans un flacon de la benzoïne et de l'alcool absolu, puis en y faisant passer un courant de gaz ammoniac, et abandonnant le tout pendant quatre ou cinq mois, on trouve alors que les

aiguilles de benzoïne ont disparu, et qu'à sa place il y a au moins cinq composés différents.

Le benzoïnam est le moins soluble des corps qui prennent naissance; l'éther et l'huile de pétrole bouillante le dissolvent en petite quantité. Cependant, par le refroidissement, ces deux liquides se remplissent d'aiguilles soyeuses, mais très-fines.

Il est fusible et cristallise en aiguilles par le refroidissement.

La potasse paraît ne pas l'altérer. L'acide chlorhydrique, en présence de l'alcool bouillant, le dissout facilement; la solution, étendue d'eau, laisse déposer un peu de benzoïnam, dont le reste est éliminé par l'ammoniaque.

La solution alcoolique et concentrée ne précipite pas le chlorure de platine. L'acide sulfurique le dissout avec une teinte rougeâtre; l'eau en précipite des flocons orangés.

272. — Produits de la distillation sèche du salicylite et du benzoate de cuivre; par M. Ettling (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 77). — **Distillation du benzoate de cuivre;** par M. J. Stenhouse (*ibid.*, t. LIII, p. 91).

M. Ettling s'est surtout attaché à la conversion des acides salicyleux et benzoïque en acide salicylique. M. Stenhouse s'est plus particulièrement occupé de la formation d'un isomère du benzoïle: $C^{14}H^{5}O^{2}$.

Voici quelques détails sur ces expériences :

Le salicylite de cuivre sec, chauffé de 180 à 220°, prend une teinte brune de plus en plus foncée, et fournit une huile jaunâtre demi-cristalline, en même temps qu'il se dégage un mélange de gaz acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Le produit huileux consiste en acide salicyleux $C^{14}H^{6}O^{4}$ et en un corps nouveau ayant le composition $C^{14}H^{5}O^{3}$, et qui a reçu le nom de *parasalicyl*. On sépare ces deux corps par une solution faible de potasse, qui dissout l'acide salicyleux, et laisse pour résidu le parasalicyl sous forme de flocons blancs. Cette substance est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther; par le refroidissement ou l'évaporation spontanée, on l'obtient en prismes à quatre pans terminés en biseau, et appartenant au système triclinoédrique. Elle fond à 120°, se sublime en aiguilles incolores vers 180° et se concrète de nouveau vers 95°. Les alcalis, même concentrés, ne l'attaquent point; l'acide nitrique concentré la transforme en acide nitrophénisique. L'acide

sulfurique dissout le parasalicyl à chaud en se colorant en rouge et en produisant un acide complexe. Le chlore et le brome forment des produits qui n'ont point encore été examinés.

Le résidu brun rougeâtre de la cornue contient de l'oxyde de cuivre combiné à l'acide salicylique $C^{14}H^{6}O^{6}$ qu'on peut en extraire soit par les acides, soit par les alcalis, et en outre, un corps brun résineux soluble dans l'alcool et dans les solutions alcalines. M. Ettling s'est proposé de continuer l'étude de cette réaction intéressante.

Le benzoate de cuivre, traité comme le salicylite, fournit des résultats analogues. Une partie de l'acide benzoïque se convertit, par l'oxydation, en acide salicylique (qu'on isole le plus facilement en dissolvant le résidu dans l'acide acétique, sursaturant par l'ammoniaque et précipitant par l'acétate de plomb; le précipité lavé est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré). Une autre partie se décompose en produisant une huile pesante ayant beaucoup de ressemblance avec la benzone et un corps neutre, cristallin, qui a la même composition que le benzoïle, c'est-à-dire :

$$C^{14}H^{5}O^{2}.$$

M. Stenhouse a fait l'étude de ce corps. Pour l'obtenir pur, on exprime le produit brut de la distillation entre des feuilles de papier, pour absorber l'huile, et on traite le résidu solide par une solution de carbonate de soude qui enlève l'acide benzoïque. En le dissolvant dans l'alcool ou l'éther bouillant, on obtient ce corps en beaux prismes obliques à quatre faces, qui sont incolores, durs, cassants, et possèdent une odeur de géranium; ils fondent à 70°. La potasse caustique fondue, ou en solution alcoolique, transforme ce corps en acide benzoïque, dans le premier cas, avec dégagement d'hydrogène; cette réaction le distingue du benzoïle, qui a la même composition; mais qui, dans ces circonstances, produit du benzilate de potasse.

L'acide nitrique transforme également le nouveau corps en acide benzoïque. Par l'action du chlore, on obtient deux produits, dont l'un est solide et cristallise en prismes aplatis, incolores, à quatre faces qui fondent à 87°.

Traités par une solution alcoolique de potasse, ils fournissent du benzoate de potasse, du chlorure de potassium et une substance résineuse brune. M. Stenhouse n'a pu calculer une formule simple avec les données de l'analyse.

273. — De l'action du chlore sur les acides cinnamique et benzoïque; par M. J. Stenhouse (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 1).

Pour préparer l'acide cinnamique M. Stenhouse fait bouillir du styrax liquide pendant deux jours avec une lessive concentrée de soude caustique; la liqueur alcaline refroidie est étendue de beaucoup d'eau, de manière à précipiter la plus grande partie de la matière résineuse; puis on y ajoute de l'acide hydrochlorique en excès. L'acide cinnamique se sépare et on le purifie par des cristallisations successives.

Cette méthode de préparation de l'acide cinnamique est, suivant M. Stenhouse, plus rapide et plus avantageuse que celle qui consiste à décomposer le baume du Pérou par une solution alcoolique de potasse.

Action du chlorure de chaux sur l'acide cinnamique. — En soumettant l'acide cinnamique à la distillation avec une solution saturée de chlorure de chaux, il se produit une effervescence due au dégagement d'acide carbonique, et on obtient dans le récipient une huile chlorée mêlée d'un peu d'acide et d'eau.

Cette huile est plus pesante que l'eau; elle a une odeur particulière, qui rappelle celle d'amandes amères et de spiræa. Sa saveur est brûlante, semblable à celle du cresson. Elle ne peut être distillée seule sans se décomposer en partie, avec formation de vapeurs d'acide hydrochlorique; mais on la purifie aisément en la distillant plusieurs fois avec de l'eau, et la laissant ensuite en contact avec de la chaux caustique et du chlorure de calcium. On la dessèche enfin dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Elle brûle facilement avec une flamme verte, en dégageant des vapeurs d'acide hydrochlorique. La potasse caustique la décompose et forme du chlorure de potassium. L'acide nitrique concentré l'attaque vivement à chaud : il se dégage du gaz nitreux en abondance, et après le refroidissement l'huile se trouve convertie en une masse cristalline. Le corps ainsi formé est un acide azoté, cristallisable, très-soluble dans l'eau et l'alcool et formant avec les alcalis des sels qui ne précipitent ni les sels d'argent ni les sels de chaux.

Cette huile paraît être un hydrogène carboné dans lequel le chlore s'est substitué à une partie de l'hydrogène; mais son étude reste encore à faire.

Cette même huile prend encore naissance en faisant agir le chlore ou un mélange de chlorate de potasse et d'acide hydrochlorique sur l'acide cinnamique dissous dans l'eau bouillante.

En même temps que ce produit chloré, on obtient de l'acide benzoïque qui reste combiné avec la chaux, mais en prolongeant l'action du chlorure de chaux, l'acide benzoïque lui-même cède une partie de son hydrogène qui est remplacé par du chlore, et l'on obtient ainsi des acides qui contiennent plus ou moins de chlore, suivant l'énergie de la réaction. Ces mêmes acides s'obtiennent encore en faisant réagir directement le chlore ou un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique sur l'acide benzoïque.

M. Stenhouse n'est pas parvenu à isoler à l'état de pureté ces différents acides, et ses analyses portent sur des mélanges.

Ce mélange de produits chlorés acides est très-peu soluble dans l'eau froide, assez peu soluble dans l'eau bouillante et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Par l'évaporation spontanée de sa dissolution, il donne de petites aiguilles groupées en étoiles. Sa saveur est amère; chauffé, il fond et se volatilise; sa vapeur affecte vivement les organes de la respiration; il fond aussi quand on le chauffe avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre. Il ne précipite pas le nitrate d'argent, mais si l'on ajoute un alcali, il se forme des flocons blancs solubles dans l'eau bouillante. Chauffé avec l'acide hydrochlorique et l'alcool il donne, d'après M. Stenhouse, un éther tout à fait semblable à l'éther benzoïque,

274. — Sur la toluidine, nouvelle base organique; par MM. Muspratt et Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 1).

La réaction curieuse à l'aide de laquelle MM. Muspratt et Hofmann transforment le nitrobenzoène en aniline (1), resserre les rapports qui existent entre les composés benzoïque, anilique, etc., et plusieurs produits retirés du baume de Tolu. Parmi ces derniers se distingue le benzoène ou toluol $C^{14}H^{8}$ qui fournit, avec l'acide nitrique, une combinaison analogue à la nitrobenzide, et qu'on peut appeler indistinctement nitrotoluide ou nitrobenzoène $C^{14}H^{7}AzO^{4}$.

C'est en traitant ce composé nitrique par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, que MM. Muspratt et Hofmann préparent *la toluidine :* la réaction se fait au sein d'une liqueur alcoolique.

En abandonnant le tout, on obtient au bout de quelques jours une

(1) Voir ci-après, page 481.

belle cristallisation de soufre, et l'odeur d'hydrogène sulfuré a entièrement disparu. On sature de nouveau la liqueur par l'hydrogène sulfuré et on continue ainsi jusqu'à ce que ce gaz cesse de disparaître. Cette méthode, quoique commode, exige un temps très-long, qu'on peut abréger en favorisant la réaction par une élévation de température et en distillant les liqueurs.

Presque toujours une petite quantité de nitrotoluide échappe à la réduction.

$$\underset{\text{Nitrotoluide.}}{C^{14}H^{7}AzO^{4}} + 6HS = \underset{\text{Toluidine.}}{C^{14}H^{9}Az} + 4HO + 6S.$$

Pour isoler la toluidine, on sature la liqueur par l'acide hydrochlorique, et on évapore au tiers pour chasser l'alcool. En soumettant le résidu à la distillation avec de la potasse caustique, il se condense dans le récipient, outre l'eau et l'ammoniaque, une huile incolore ou légèrement jaunâtre, qui tombe au fond et ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline : c'est la toluidine. Pour la purifier, on sature le produit total de la distillation avec de l'acide oxalique ; on évapore à sec au bain-marie, et on traite le résidu solide par l'alcool absolu bouillant qui dissout l'oxalate de toluidine et laisse pour résidu l'oxalate d'ammoniaque. Par le refroidissement, presque tout le sel dissous se sépare en belles aiguilles blanches.

On lave un peu ces cristaux et après les avoir dissous dans l'eau bouillante, on les décompose par une solution concentrée de potasse caustique. La base s'en sépare sur-le-champ sous forme de gouttelettes huileuses ; celles-ci se rassemblent à la surface en une couche homogène qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline radiée.

On la laisse égoutter sur un filtre, on la lave et on la sèche entre des feuilles de papier. En soumettant la masse cristalline à la distillation, les cristaux commencent par fondre, et bientôt on voit passer un liquide incolore qui se concrète en masse cristalline : c'est la toluidine pure.

La formation de la toluidine par le nitrotoluide est parfaitement analogue à la transformation de la nitrobenzide en aniline :

$$\underset{\text{Nitrobenzide.}}{C^{12}H^{5}AzO^{4}} + 6HS = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^{7}Az} + 4HO + 6S.$$

Toutes les analyses s'accordent avec la formule précédente.

Propriétés de la toluidine. — Cette nouvelle base s'obtient par la distillation, ainsi qu'on vient de le dire, en une masse cristalline incolore. Elle cristallise sous forme de larges lamelles dans une solution d'alcool aqueux, saturée à chaud. Elle est également soluble dans l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, les huiles grasses et essentielles. L'eau elle-même dissout, surtout à chaud, une petite quantité de toluidine : au bout de quelque temps, la toluidine cristallise en lamelles d'un aspect irisé magnifique. L'éther enlève la toluidine à la solution aqueuse.

La toluidine n'a pas d'action sur le papier de curcuma. Elle colore en vert la matière colorante des dahlias. Elle bleuit faiblement le papier de tournesol rouge.

Sa solution est plus pesante que l'eau. Elle est volatile à toutes les températures ; une tige de verre trempée dans de l'acide hydrochlorique et maintenue au-dessus des cristaux de toluidine, s'entoure d'un nuage blanc. Le même phénomène a lieu, quoique plus faiblement, avec l'acide nitrique. Écrasée sur du papier, elle produit une tache huileuse qui disparaît en peu d'instants. Son point de fusion est vers 40 degrés, son point d'ébullition à 198 degrés.

La toluidine partage avec l'aniline la propriété de communiquer au bois de sapin et à la moelle de sureau une couleur d'un jaune intense. Mais elle ne présente pas, avec la solution de chlorure de chaux, la réaction qui caractérise l'aniline.

Une solution aqueuse de toluidine, mêlée de chlorure de chaux, ne se colore que faiblement en rouge. Elle se distingue encore de l'aniline par son action avec les acides nitrique et chromique. Avec l'acide nitrique, elle se colore en rouge foncé, pendant que l'aniline se colore en bleu indigo. Avec l'acide chromique dissous, elle produit un précipité d'un brun rougeâtre qui paraît être du chromate de toluidine. Elle ne s'enflamme pas au contact des cristaux d'acide chromique.

Le sulfate de cuivre et le chlorure de mercure donnent des précipités verdâtres, d'un aspect cristallin.

Avec le chloride de fer, la toluidine fournit, par la chaleur, un précipité d'oxyde de fer hydraté.

Avec le nitrate d'argent, elle produit un précipité blanc cristallin, probablement un sel double qui noircit facilement.

Avec les chlorures de platine et de palladium, ses précipités sont d'un beau jaune orangé ; celui de palladium a une couleur plus claire.

Sels de toluidine. — Les sels de toluidine cristallisent aussi fa-

cilement que ceux d'aniline. La solution alcoolique de toluidine donne, avec la plupart des acides, des masses cristallines qu'on n'a qu'à faire cristalliser de nouveau dans l'eau ou dans l'alcool. Ces sels sont inodores et incolores, excepté ceux de palladium et de platine. A l'air, surtout humide, ils se colorent rapidement en rose, comme ceux d'aniline. Ils sont très-facilement décomposés par les alcalis caustiques et par leurs carbonates. La toluidine se sépare sous forme d'un magma cristallin.

Quant à leur constitution, les sels de toluidine ressemblent parfaitement à ceux d'aniline et d'ammoniaque.

Sulfate de toluidine : $SO^3 + C^{14}H^9Az, HO$. — Une solution alcoolique de toluidine est traitée par quelques gouttes d'acide sulfurique. Il se forme aussitôt un précipité cristallin, d'un blanc éclatant, qu'on sépare par le filtre, et qu'on lave avec un peu d'éther. Ce sel est très-peu soluble dans l'alcool, et très-soluble dans l'éther.

L'oxalate acide de toluidine : $2C^2O^3 + C^{14}H^9Az, HO + 2Aq$. s'obtient en mêlant une solution alcoolique de toluidine avec un excès d'acide oxalique. Ce sel se précipite sous forme d'aiguilles soyeuses très-peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, et presque insolubles dans l'éther. Il se dissout mieux dans l'éther et l'alcool bouillant. La solution a une réaction acide très-marquée, et une saveur salée, suivie d'un arrière-goût désagréable et brûlant.

Il se représente exactement comme une combinaison de 2 équivalents d'acide oxalique monohydraté et de 1 équivalent d'hydrate de toluidine,

$$2(C^2O^3,HO) + C^{14}H^9Az, HO.$$

Chlorhydrate de toluidine, $ClH, C^{14}H^9Az$. — Il s'obtient en dissolvant la toluidine dans l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement de la solution très-concentrée, il se sépare en écailles cristallines parfaitement blanches, mais qui jaunissent promptement à l'air.

Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau et l'alcool et moins solubles dans l'éther. Leur solution est acide. Chauffés dans une cornue, ils se subliment comme le sel ammoniac.

Chlorure double de platine et de toluidine : $ClH, C^{14}H^9Az + Pt Cl^2$. — Une solution de toluidine dans l'acide hydrochlorique, traitée par le bichlorure de platine, produisit une bouillie jaune, cristalline. Ce sel lavé à l'alcool et l'éther et desséché dans un bain

d'eau contenait 31,36 pour 100 de platine. La formule exige 31,51 pour 100.

Produits de décomposition de la toluidine. — Lorsqu'on fait arriver les vapeurs de toluidine sur du potassium fondu, il se forme du *cyanure de potassium.*

Bouillie avec de l'acide nitrique concentré, la toluidine se décompose avec un vif dégagement de gaz nitreux. En mêlant la solution concentrée avec l'eau, on obtient des flocons d'un jaune de soufre, qui se dissolvent dans les alcalis avec une coloration rouge brun et qui en sont précipités par les acides. Ce produit jaune a quelque analogie avec l'acide nitropicrique.

Traitée par le brome, la toluidine produit une vive réaction ; la masse s'échauffe et dégage beaucoup de vapeurs d'acide bromhydrique. En chauffant le mélange dans un tube, on voit se sublimer à la partie supérieure du tube de petites aiguilles blanches, cristallines, formées par un composé bromique. Ces cristaux sont solubles dans l'alcool et l'éther, et insolubles dans l'eau. Ils n'ont pas les propriétés d'une base et ressemblent à la tribromaniline.

La matière était insuffisante pour l'analyse.

275. — Sur de nouvelles combinaisons naphtaliques; par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 33).

Nous rattachons les produits dérivés de la naphtaline à la série benzoïque. On sait que l'union des éléments de la benzine et de ceux de la benzone conduit à une somme d'hydrogène et de carbone dans laquelle hydrogène et carbone offrent le même rapport numérique que dans la naphtaline. Cette équation s'établit par l'élimination de 1 équivalent d'eau :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}} + \underset{\text{Benzone.}}{C^{13}H^{5}O} = \underset{\text{Naphtaline.}}{C^{25}H^{10}} + HO.$$

Ce rapprochement n'est pas artificiel ; la naphtaline se produit en même temps que la benzine et la benzone ; de plus certains composés naphtaliques peuvent conduire, par des réactions analogues, aux composés mêmes que fournit la benzine.

Ajoutons que l'élimination de l'eau se fait ici d'une manière conforme au mode d'union des substances organiques.

Acide sulfonaphtalique trichloré. — Cet acide s'obtient en trai-

tant de la naphtaline trichlorée par de l'acide sulfurique. La dissolution brute, neutralisée par la potasse caustique, donne un abondant précipité cristallin dont la composition se représente par :

$$C^{20}H^{4}Cl^{3}, S^{2}O^{5} + KO.$$

L'acide se forme par une soustraction d'eau faite aux dépens de l'acide sulfurique et de la naphtaline trichlorée.

$$C^{20}H^{5}Cl^{3} + 2SO^{3} = C^{20}H^{4}Cl^{3}, S^{2}O^{5} + HO.$$

Cet acide est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il se prend en une bouillie cristalline par l'évaporation ; il déplace les acides les plus forts de leurs combinaisons avec les alcalis ; il précipite les solutions étendues de sulfates de potasse et de soude, de chlorure, de baryum et de calcium.

Les sels de potassium, de sodium, de cuivre et de quelques autres métaux, ne donnent pas de précipités à chaud. Par le refroidissement, les liqueurs se prennent en une gelée translucide composée d'aiguilles extrêmement longues et fines. Le précipité cuivrique ressemble entièrement aux moisissures qui se développent dans les dissolutions tartriques.

L'acide sulfonaphtalique quadrichloré se prépare, comme le précédent, en employant la naphtaline quadrichlorée. Le sel de potasse est peut-être de toutes les combinaisons potassiques la moins soluble dans l'eau froide. On obtient facilement ce sel en versant de la potasse caustique dans le mélange brut d'acide sulfurique et de naphtaline quadrichlorée. Il se représente par :

$$C^{20}H^{3}Cl^{4}, S^{2}O^{5}, KO.$$

La naphtaline sexchlorée ne se combine pas avec l'acide sulfurique.

La naphtaline bromée et bibromée $C^{20}H^{7}Br$ et $C^{20}H^{6}Br^{2}$ forme des acides de tous points semblables aux précédents.

M. Laurent signale ensuite plusieurs cas d'isomérie des chlorures et bromures de naphtaline ; il compte en ce moment sept *chlonaphtèse*, quatre *chlonaphtose*, et vient de découvrir un septième *chlonaphtise*.

Voici encore quelques détails fournis par M. Laurent sur les combinaisons naphtaliques.

Nitribronaphtise. — On prépare ce composé en traitant le bronaphtise par l'acide nitrique. Il renferme $C^{20}H^{5}Br$, $2AzO^{4}$, c'est donc le bronaphtèse, dont 1 équivalent de brome et 1 équivalent d'hydrogène ont été remplacés par 2 équivalents d'acide hypoazotique. Il se forme en même temps un acide cristallisable.

La naphtaline, traitée par le chlorure de soufre, donne un chlonaphtèse.

Le chlorure de naphtaline β, dissous dans l'alcool, donne, avec l'hydrosulfate d'ammoniaque, un précipité jaune qui renferme du chlore et du soufre, mais pour lequel M. Laurent n'a pu, dit-il, trouver une formule convenable.

Carminaphtone. — En traitant la naphtaline par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique ou hydrochlorique, on obtient une matière colorante rose, très-belle : elle est soluble dans les alcalis d'où les acides la précipitent sans altération.

Elle paraît renfermer :

$$C^{18}H^{4}O^{8}.$$

276. — Sur la formation de l'aniline ; par MM. Muspratt et Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 221). — **Observations sur le chloranil ;** par M. Hofmann (*ibid.*, t. LII, p. 55). — **Sur la formation directe du chloral ;** par M. Staedler (*ibid.*, t. LV, p. 369). — **Note sur la production de l'iodoforme ;** par M. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 828). — **Production du bromoforme ;** par M. Cahours (*ibid.*, t. XXI, p. 812).

La chaleur, en détruisant les composés organiques, tend à dégager de leurs éléments des produits pyrogénés, nombreux et variés, sans doute, mais toujours moins nombreux et moins variés que les produits d'origine. La chaleur opère en réalité comme tous les réactifs énergiques ; à mesure qu'elle fait sentir davantage son influence, elle efface les nuances qui séparent les composés organiques, les rapproche de plus en plus, et les amène souvent à un terme identique, bien qu'ils proviennent de substances primitivement très-distinctes.

L'acide carbonique, l'eau, l'ammoniaque, le cyanogène, sont les produits ultimes de presque toutes les décompositions. Avant ces limites extrêmes de la forme organique, se manifestent des composés d'une production moins générale, mais aussi d'une destruction

moins avancée. Cette production, fréquente déjà, peut très-bien servir à rapprocher des corps que l'on serait disposé à tenir éloignés l'un de l'autre.

L'aniline est devenue un de ces termes de communauté si utiles à l'étude des substances organiques. Elle appartient, comme le démontrent MM. Muspratt et Hofmann, à la destruction de corps assez divers.

Voici que le chloral semble destiné à marquer l'action du chlore sur tout un ensemble de substances du même ordre : l'amidon, l'alcool, l'aldéhyde, substances déjà liées les unes aux autres par toute une série de réactions caractéristiques.

Le chloranil indique l'action du chlore sur un autre ordre de principes organiques analogues entre eux, et qu'il serait désormais difficile de placer au voisinage de l'amidon.

L'iodoforme fournit un nouveau terme de rapprochement qui signale l'action de l'iode, en présence des alcalis, sur les substances organiques déjà propres à produire le chloral.

Enfin, quelques remarques de M. Cahours portent à croire que le bromoforme pourrait appartenir à la décomposition de plusieurs substances assez complexes, voisines sans doute de celles qui donnent naissance au chloral et à l'iodoforme.

Nombre de principes organiques sont propres à recevoir l'application des considérations qui précèdent. Notre but n'est point de les rappeler ici. Nous réunissons seulement des réactions nouvelles et intéressantes qui ont la même tendance et la même utilité théorique.

MM. Muspratt et Hofmann ont obtenu de petites quantités d'aniline en décomposant la salicylamide par la chaux caustique chauffée au rouge. Il se produit de l'ammoniaque, de l'hydrate de phényle et une quantité minime d'aniline.

La salicylamide $C^{14}H^5O^4$, AzH^2 est isomère du nitrobenzoène qui s'obtient par l'action de l'acide nitrique sur le benzoène $C^{14}H^8$, hydrogène carboné produit pendant la distillation du baume de Tolu. Il se forme 1 équivalent d'eau aux dépens du benzoène et de l'acide nitrique.

$$\underset{\text{Nitrobenzoène.}}{C^{14}H^8} + AzO^5, HO = \underset{\text{Salicylamide.}}{C^{14}H^5O^4, AzH^2}, C^{14}H^7, AzO^4 + 2HO.$$

Le nitrobenzoène soumis par MM. Muspratt et Hofmann au même traitement que la salicylamide, a fourni des quantités considérables

d'aniline. Le produit de la décomposition se dissout presque entièrement dans l'acide hydrochlorique, et tous les caractères de l'aniline se constatent sans peine : produits cristallins avec les acides, coloration en jaune intense du bois de sapin et de la moelle de sureau ; coloration en bleu violet par l'acide nitrique fumant et le chlorure de chaux ; précipité d'un bleu vert avec l'acide chromique.

Le nitrobenzoène et la salicylamide sont isomères de l'acide anthranilique : $C^{14}H^{7}AzO^{4}$, que M. Fritzsche est parvenu à dédoubler en acide carbonique et en aniline :

$$\underset{\text{Acide anthranilique.}}{C^{14}H^{7}AzO^{4}} = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^{7}Az} + \underset{\text{Acide carbonique.}}{2CO^{2}}.$$

C'est cette similitude de composition élémentaire qui avait dirigé MM. Muspratt et Hofmann dans leurs tentatives. Il en résulte clairement que des produits de constitution différente, l'acide anthranilique, le nitrobenzoène et la salicylamide aboutissent, dans des conditions semblables de décomposition, à un produit identique, l'aniline.

Le chloranil se forme très-abondamment lorsqu'on traite les produits salicyliques, phénisiques, aniliques, aloétiques, etc., par le chlorate de potasse et l'acide hydrochlorique. Voici quelques détails fournis par M. Hofmann :

On verse sur la substance organique un grand excès d'acide hydrochlorique, puis on projette peu à peu le chlorate de potasse : il se forme ordinairement des produits résinoïdes intermédiaires, qui ne cèdent quelquefois qu'à un emploi réitéré de l'acide hydrochlorique dont on finit par élever la température.

On sépare le chloranil de l'eau acide chargée de chlorure de potassium ; on le lave avec de l'eau, puis on le fait cristalliser dans une solution alcoolique bouillante. Il se dépose en écailles jaunes abondantes.

L'aniline, comme M. Fritzsche l'a vu le premier, l'hydrate de phényle, l'huile brute de goudron, les acides nitrophénisique et nitrophénésique, l'isatine et ses produits chlorés donnent, par le traitement précédent, une abondante quantité de chloranil.

Les acides que produit l'acide nitrique en agissant sur l'aloès, les

acides silicyleux, salicylique, nitrosalicylique, éprouvent la même transformation.

L'acide benzoïque, l'acide nitrobenzoïque, la benzine, la nitrobenzide et l'huile essentielle d'amandes amères ne donnent pas de chloranil malgré leur ressemblance de composition avec les substances qui précèdent.

La salicine est très-propre à fournir le chloranil en abondance; il faut apporter au procédé une légère modification. On fait dissoudre la salicine et le chlorate de potasse, puis on ajoute peu à peu l'acide hydrochlorique. La liqueur jaunit, de l'acide carbonique se dégage et bientôt se forment des cristaux jaunes de chloranil.

En opérant d'une manière inverse, la salicine se convertit en saliretine qui n'est plus susceptible de fournir du chloranil, et donne à la place une masse jaune non cristalline.

La phloridzine, la phlorétine, la coumarine et l'acide cinnamique ne donnent pas de chloranil ; l'indigo n'en forme que des traces ; la quinine se transforme au contraire avec facilité en chloranil.

En étudiant l'action du chlore naissant sur les matières organiques, M. Staedler a observé qu'un mélange d'amidon, de bioxyde de manganèse et d'acide hydrochlorique soumis à la distillation, donne naissance à une quantité considérable de *chloral*. On obtient en même temps de l'acide formique et un corps huileux sur lequel M. Staedler ne donne pour le moment aucun autre détail.

Plusieurs substances peuvent donner naissance à l'iodoforme lorsqu'on fait réagir simultanément sur elles l'iode et le carbonate de potasse, ou, mieux encore, le bicarbonate de la même base.

Le sucre de canne, le sucre de raisin, le sucre de lait, la gomme, la dextrine et plusieurs substances albuminoïdes sont dans ce cas.

L'iodoforme se produit assez abondamment, avec ces diverses substances, sans que celles-ci puissent néanmoins, dans les conditions où M. Millon a opéré, conduire à remplacer avantageusement l'alcool.

On emploie des quantités équivalentes d'iode et de bicarbonate de potasse, et une très-petite quantité de la substance organique. On ajoute l'iode en dernier lieu et peu à peu. On chauffe et l'iodoforme se manifeste presque aussitôt.

La quantité d'eau peut varier du plus au moins : on réussit très-bien avec le sucre, en agissant avec 4 ou 5 parties d'eau pour 1 partie d'iode.

Lorsqu'on traite ainsi une substance albuminoïde (albumine, fibrine, caséine, gluten, légumine), il est bon d'employer d'abord un peu de potasse caustique ; on dissout très-bien ainsi la matière azotée, et l'on rend moins persistante la mousse qni se forme plus tard par le dégagement d'acide carbonique.

La production de l'iodoforme est assez limitée, malgré les exemples qui viennent d'être cités : on n'a pu l'obtenir, ni avec les résines, ni avec les corps gras, ni avec les huiles essentielles, ni avec l'alcool amylique.

Si l'on rassemble les produits organiques qui sont communs jusqu'ici à la décomposition des sucres, de la gomme et de l'alcool, on ne trouve que les acides acétique et formique. Il faut maintenant y ajouter l'iodoforme et le chloral.

Quant aux produits de décomposition qui dérivent tout à la fois des substances hydrocarbonées telles que les sucres, les gommes, etc., et des substances albuminoïdes, nous ferons remarquer qu'ils sont assez nombreux déjà. L'acide acétique existe dans les produits de la distillation des uns et des autres; une oxydation énergique engendre de part et d'autre de l'acide oxalique; l'acide formique a été signalé par M. Mulder, au nombre des principes que la potasse dégage des substances albuminoïdes. On doit également à M. Mulder la découverte très-remarquable de produits humiques dans la réaction de l'acide hydrochlorique sur les substances albuminoïdes : le même acide hydrochlorique engendre aussi les composés humiques aux dépens des substances hydrocarbonées; l'iodoforme offre un nouveau terme commun à ces deux classes de substances qui prennent chaque jour une part plus considérable au jeu des phénomènes organiques. Existerait-il dans ces deux grands ordres de principes quelque terme dérivant d'un même groupement primitif? La combinaison intime offrirait-elle ici un de ses plus remarquables effets? Enfin, les substances albuminoïdes constitueraient-elles le dernier degré de la complexité organique, résumant en elles tous les groupements organiques essentiels? Il serait facile d'ouvrir sur ce point une longue discussion ; mais les faits qui établissent aujourd'hui un rapprochement incontestable se chargeront aussi, dans un avenir très-prochain peut-être, d'une solution satisfaisante.

277. — Action de l'acide sulfurique concentré sur l'amidon ; par M. Kalinowsky (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 193). — **Sur les combinaisons de l'amidon avec l'acide sulfurique ;** par M. Fehling (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 13).

On sait qu'en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'amidon et sur le ligneux, on obtient des acides particuliers dont M. Blondeau de Carolles a examiné la composition. Ces acides ne saturent qu'un seul équivalent de base, bien que l'élément organique soit combiné avec 2 équivalents d'acide sulfurique.

MM. Kalinowsky et Fehling ont essayé, chacun de son côté, à compléter nos connaissances sur ces combinaisons intéressantes : ces recherches s'accordent à prouver que les produits obtenus par l'action de l'acide sulfurique sur l'amidon varient suivant la durée de la réaction.

En broyant l'amidon du commerce avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré, M. Kalinowsky obtint un liquide épais d'un rouge vineux, qui fut étendu d'eau et neutralisé immédiatement par le carbonate de chaux; le liquide filtré fut évaporé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. L'alcool précipita le sulfamidonate de chaux sous forme d'une matière jaune, gluante, qui devint blanche après avoir été lavée avec de l'alcool, puis desséchée dans le vide. L'analyse de cette combinaison a donné :

Carbone	34,36
Hydrogène	5,65
Oxygène	37,46
Acide sulfurique	16,83
Chaux	5,70
	100,00

Ces nombres diffèrent notablement de ceux qui correspondent à la formule adoptée par M. Blondeau de Carolles :

$$2(C^{12}H^{12}O^{12}) + 2SO^3 + CaO + 2HO.$$

Dans une autre préparation, l'acide sulfurique fut laissé pendant 24 heures sur l'amidon avant de saturer. Le sulfamidonate de chaux précipité par l'alcool, était mélangé d'une quantité notable de glucose, sa couleur était un peu jaune ; il a donné en 100 parties :

Carbone	34,94
Hydrogène	5,70
Oxygène	37,76
Acide sulfurique	16,40
Chaux	5,20
	100,00

Dans une troisième préparation, l'acide sulfurique resta pendant sept jours en contact avec l'amidon. Le sel produit était encore plus foncé que le précédent ; il a fourni à l'analyse :

Carbone	33,78
Hydrogène	5,08
Oxygène	43,39
Acide sulfurique	13,00
Chaux	4,75
	100,00

En faisant agir pendant quatre semaines de l'acide sulfurique sur du papier à filtre, M. Kalinowsky a obtenu une matière noire difficile à laver et très-hygroscopique. Le sel calcaire renfermait en 100 parties :

Carbone	46,42
Hydrogène	6,66
Oxygène	15,34
Sulfate de chaux	31,58
	100,00

M. Fehling a préparé et analysé un grand nombre de combinaisons résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'amidon. Il a fait varier les proportions d'acide et la durée du contact. La liqueur obtenue était saturée par le carbonate de baryte, et le sel barytique, avant d'être soumis à l'analyse, fut desséché dans le vide, puis à 100 degrés pendant quelques heures.

1° 1 amidon ..... } en contact pendant 12 heures,
2 ½ acide sulfurique..... }

ont donné

$$C^{12}H^{11}O^{11} + 2SO^{3} + BaO.$$

2° 1 amidon ..... } en contact pendant 24 heures,
2 ½ acide sulfurique..... }

ont donné

$$C^{16}H^{14}O^{14} + 2SO^3 + BaO.$$

3° 1 amidon ..... } en contact pendant 3 heures,
1 ½ acide sulfurique..... }

ou bien

1 amidon ..... } en contact pendant 24 heures,
2 ½ acide sulfurique..... }

ont donné

$$C^{20}H^{16}O^{16} + 2SO^3 + BaO.$$

Ce sel peut retenir 2 ou 3 équivalents d'eau, suivant le degré de dessiccation.

4° 1 amidon .... } en contact pendant 24 ou 36 heures,
2 acide sulfurique..... }

ont donné

$$C^{24}H^{20}O^{20} + 2SO^3 + BaO.$$

Desséché à l'air, ce sel retient 3 équivalents d'eau.

5° 1 amidon ..... } en contact pendant 48 heures,
1 ½ acide sulfurique..... }
1 amidon ..... } en contact pendant 36 heures,
1 ½ acide sulfurique..... }
1 amidon ..... } en contact pendant une demi-heure,
2 ½ acide sulfurique..... }

ont donné

$$C^{28}H^{24}O^{24} + 2SO^3 + BaO.$$

Ce sel desséché à l'air retient 4 équivalents d'eau.

6° 1 amidon ..... } en contact pendant 48 heures,
2 ½ acide sulfurique..... }

ont donné

$$C^{32}H^{26}O^{26} + 2SO^3 + BaO.$$

Ce sel peut se combiner avec 2 ou avec 3 équivalents d'eau.

7° 1 amidon ..... } en contact pendant 72 heures,
1 ½ acide sulfurique..... }

ont donné

$$C^{36}H^{30}O^{30} + 2SO^3 + BaO.$$

Ce sel desséché à l'air contient 4 équivalents d'eau.

8° 1 amidon ..... } en contact pendant 60 heures,
2 ½ acide sulfurique..... }

ont donné

$$C^{40}H^{32}O^{32} + 2SO^3 + BaO.$$

9° 1 amidon ..... } en contact pendant 1 h. et demie,
1 ½ acide sulfurique..... }

ont donné

$$C^{44}H^{38}O^{38} + 2SO^3 + BaO.$$

On voit que pour 2 équivalents d'acide sulfurique qui restent invariables, l'équivalent de l'élément organique combiné peut, suivant les différentes circonstances de la réaction, se représenter successivement par :

$$C^{12}H^{11}O^{11}$$
$$C^{16}H^{14}O^{14}$$
$$C^{20}H^{16}O^{16}$$
$$C^{24}H^{20}O^{20}$$
$$C^{28}H^{24}O^{24}$$
$$C^{32}H^{26}O^{26}$$
$$C^{36}H^{30}O^{30}$$
$$C^{40}H^{32}O^{32}$$
$$C^{44}H^{38}O^{38}.$$

En abandonnant pendant huit jours un mélange de 2 ½ d'acide sulfurique et de 1 d'amidon, M. Fehling obtint un sel barytique

contenant plus de 100 équivalents de carbone pour 1 équivalent de baryte ; mais il s'était formé en même temps une certaine quantité de dextrine et de sucre.

M. Fehling fait remarquer que les différents sels analysés par lui renferment un nombre d'équivalents de carbone exactement divisible par 4, et il se croit autorisé à conclure que ce ne sont pas simplement des mélanges.

L'acide sulfamidonique, préparé en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, puis évaporé dans le vide à 10 degrés, est blanc, incristallisable, très-hygroscopique, d'une saveur franchement acide ; il ne précipite ni les sels de baryte ni les sels de plomb. Sa dissolution aqueuse se décompose très-facilement ; de l'acide sulfurique libre, de la dextrine et du sucre sont les produits ultimes de cette décomposition. Le sulfamidonate de baryte est beaucoup plus stable que l'acide libre ; sa solution aqueuse peut être exposée pendant plusieurs jours à une température de 20 degrés sans se troubler, à 100 degrés elle s'altère assez rapidement. Les sulfamidonates sont tous incristallisables.

278. — De l'action du tanin sur l'amidon ; par M. Kalinowsky (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 201).

On sait que la solution aqueuse de tanin trouble à froid une solution d'amidon et donne un précipité floconneux qui se dissout par la chaleur et reparaît par le refroidissement.

M. Kalinowsky a examiné et analysé ce précipité après l'avoir fait bouillir avec de l'alcool. Desséché dans le vide, il avait l'aspect de la gomme arabique, se gonflait par l'eau et se colorait en bleu par l'iode. Vu au microscope, il présentait des granules d'amidon déchirés et transparents.

L'analyse a donné la composition de l'amidon $C^{12}H^{10}O^{10}$, de sorte que ce précipité ne contient pas de tanin ou bien n'en renferme que des traces inappréciables à l'analyse.

Le même précipité lavé avec de l'eau et séché dans le vide a offert toujours les mêmes rapports élémentaires $C^{12}H^{10}O^{10}$.

L'amidon perd dans ces traitements la même quantité d'eau que s'il était chauffé directement à 100 degrés.

279. — De l'action de la potasse fondue sur le sucre de canne, l'amidon, la gomme et la mannite; par M. Gottlieb (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 121).

M. Gottlieb a découvert des faits nouveaux et intéressants en faisant agir la potasse en solution très-concentrée sur le sucre, la gomme, l'amidon et la mannite : 3 parties d'une solution de potasse ont été chauffées avec 1 partie de sucre; de l'hydrogène s'est dégagé et la masse a bruni, en répandant une odeur de caramel. Le mélange est ensuite devenu plus épais et s'est en partie décoloré. M. Gottlieb arrête l'opération à ce moment. Le produit potassique est d'un brun clair après le refroidissement ; traité par l'acide sulfurique, il dégage de l'acide carbonique et laisse déposer de l'oxalate acide de potasse. Le mélange d'acide sulfurique et du produit de la réaction soumis à la distillation, donne de l'acide formique, de l'acide acétique, et un acide nouveau que M. Gottlieb nomme *métacétonique*.

Pour le dégager du mélange acide, on détruit d'abord l'acide formique par l'oxyde de mercure, puis on sature les deux acides restants par le carbonate de soude. L'acétate de soude cristallise avant le métacétonate presque incristallisable.

L'acide métacétonique est liquide, doué d'une odeur qui lui est propre. Il se rapproche tellement de l'acide acétique, qu'il est difficile de constater quelque différence notable entre les sels qu'ils forment. Leurs sels d'argent ont presque la même solubilité. Les mélanges d'acétate et de métacétonate de cuivre, de zinc, de baryte, etc., sont incristallisables, et ces deux acides ont en outre une grande tendance à produire des sels doubles.

Pour connaître la composition de l'acide métacétonique, M. Gottlieb s'est servi du sel d'argent. Ce dernier était préparé par voie de décomposition, en traitant le nitrate d'argent par le métacétonate de soude.

Le métacétonate d'argent est blanc, granuleux ou mamelonné. Desséché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, il peut être conservé pendant plusieurs semaines sans s'altérer à la lumière. Chauffé à 100 degrés, il noircit rapidement. Traité par un acide minéral fort, il exhale l'odeur particulière de l'acide métacétonique qui rappelle l'odeur de l'acide butyrique et acrylique. Chauffé dans un creuset de platine, il fond et brûle sans bruit, ce qui le distingue essentiellement de l'acétate et de l'acrylate d'argent.

Le sel d'argent a pour formule :

$$C^6H^5O^3, AgO.$$

Son éther possède une odeur de fruit très-prononcée.

Cet acide peut être considéré comme un produit d'oxydation du produit appelé *métacétone* par M. Frémy.

$$\underset{\text{Métacétone.}}{C^6H^5O} + O^2 = \underset{\text{Acide métacétonique anhydre.}}{C^6H^5O^3}.$$

On peut, en effet, régénérer ce même acide en traitant le métacétone par un mélange d'acide sulfurique et de chromate de potasse. Il se forme toujours en même temps de l'acide acétique.

Il est probable que la potasse, ainsi que la chaux, convertit d'abord le sucre en métacétone, et que celle-ci, par l'action oxydante de la potasse, se change en acide métacétonique.

M. Gottlieb n'a pu obtenir l'acide métacétonique avec l'acétone ; l'acétone, traité par la chaux potassique, a donné de l'acide acétique et de l'acide formique. L'acide chromique ne fournit, avec l'acétone, que de l'acide acétique.

280. — De la fabrication de l'acide oxalique; par M. Schlesinger (*Revue scientifique et industrielle*, t. XX, p. 408).

C'est en faisant agir des proportions croissantes d'acide nitrique sur une même quantité de sucre que M. Schlesinger est arrivé à fixer les meilleures conditions pour la formation de l'acide oxalique. Il a eu surtout pour objet d'éviter de reporter le produit acide de la distillation sur le sucre incomplétement attaqué.

Les proportions auxquelles il s'est arrêté sont 1 de sucre pour 8,25 d'acide nitrique à 40° (aréomètre de Baumé). On fait bouillir le mélange, on le réduit au sixième par l'évaporation et on le fait cristalliser. La durée totale de l'opération est d'une heure à deux. On obtient une quantité d'acide oxalique qui varie entre 58 et 60 pour 100 du poids du sucre.

L'acide nitrique employé au degré de concentration indiqué plus haut ne décompose pas l'acide oxalique; M. Schlesinger s'en est assuré par une expérience directe.

281. — Mémoire sur l'acide lactique ; par M. J. Pelouze (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 257).

M. Pelouze a apporté de nouveaux développements à l'étude de l'acide lactique dont il s'était déjà occupé en collaboration de M. J. Gay-Lussac.

Après avoir rappelé les circonstances nombreuses dans lesquelles se produit l'acide lactique, M. Pelouze ajoute que M. Gobley l'a trouvé à l'état de liberté dans le jaune d'œuf; il soumet ensuite à un nouvel examen l'action de la chaleur sur cet acide.

A une température de 130 degrés environ, qu'on peut élever davantage sans crainte, l'acide lactique perd son eau, qui, en se volatilisant, entraîne une petite quantité de matière acide. Cette déshydratation est lente ; mais, lorsqu'elle est terminée, le résidu est jaune, solide, très-fusible, d'une amertume extrême, presque insoluble dans l'eau, très-soluble au contraire dans l'alcool et l'éther.

Ce résidu solide se représente par

$$C^6H^5O^5.$$

C'est de l'acide lactique anhydre; l'acide hydraté s'exprimant par

$$C^6H^5O^5, HO,$$

la chaleur lui a enlevé 1 équivalent d'eau.

Le contact prolongé de l'eau froide et celui de l'eau en ébullition, reforment de l'acide lactique ordinaire. Cette transformation est immédiate en présence des bases solubles qui produisent des lactates sans aucune modification.

Le gaz ammoniac forme, avec cet acide anhydre, une combinaison qui renferme :

$$C^6H^5O^5, AzH^3.$$

L'ammoniaque ne cesse pas d'y être sensible aux réactifs ordinaires.

Vers 250 degrés l'acide lactique anhydre commence à se décomposer ; il se dégage un mélange gazeux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. La proportion de ce dernier, très-faible au commencement de la réaction, ne dépasse pas 4 à 5 pour 100, mais elle augmente peu à peu, et finit par constituer la moitié du volume gazeux. Il ne paraît pas qu'il se forme aucun carbure d'hydrogène.

Parmi les autres produits de la distillation se montrent : 1° un produit solide et cristallisable, découvert il y a quelques années par MM. J. Gay-Lussac et Pelouze ; c'est de l'acide lactique privé de 2 équivalents d'eau. M. Pelouze l'appelle *lactide ;* 2° un produit liquide que M. Pelouze nomme *lactone.*

La lactide a pour formule :

$$C^6H^4O^4;$$

elle régénère de l'acide lactique parfaitement pur, soit au contact prolongé de l'eau, soit au contact des bases solubles. Quand on l'expose à l'action du gaz ammoniac, elle s'échauffe, se fond, et fixe 1 équivalent de gaz ammoniac. Il se fait ici une combinaison intime ; les acides et les alcalis n'éliminent l'ammoniaque qu'à chaud et avec beaucoup de lenteur. Cette substance $C^6H^4O^4$, AzH^3, qu'on peut appeler *lactamide*, se dissout dans l'eau sans y subir aucune altération ; elle est aussi soluble dans l'alcool bouillant, qui la laisse déposer, par la concentration ou par le refroidissement, sous forme de beaux cristaux blancs et transparents qui ont pour forme primitive un prisme droit rectangulaire. La lactamide ne se combine ni aux acides ni aux bases ; elle est sans réaction sur les réactifs colorés.

La *lactone* se trouve dans les produits liquides que fournit l'acide lactique : on l'obtient pure en chauffant ces produits jusqu'à 130 degrés, et en ne dépassant point cette température. Le produit de distillation est lavé avec une petite quantité d'eau ; une partie se dissout dans cette eau, une autre vient nager à la surface : celle-ci est de la lactone hydratée $C^{10}H^8O^4$, HO.

Pour enlever l'équivalent d'eau qui se trouve combiné, il faut distiller plusieurs fois la lactone sur le chlorure de calcium.

La lactone anhydre $C^{10}H^8O^4$ se présente sous la forme d'un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, dont la couleur se fonce peu à peu au contact de l'air. Elle a une saveur chaude et brûlante, une odeur aromatique particulière ; elle est plus légère que l'eau, et s'y dissout en quantité très-sensible ; elle brûle avec une flamme bleue, sans dépôt de charbon, et bout à 92 degrés.

2 équivalents d'acide lactique anhydre peuvent se décomposer en 1 équivalent de lactone, 2 équivalents d'eau et 2 équivalents d'acide carbonique :

$$C^{12}H^{10}O^{10} = C^{10}H^8O^4 + 2HO + 2CO^2.$$

Il faut ajouter aux produits de distillation qui précèdent, un peu d'acétone et un liquide odorant, insoluble dans l'eau, dont M. Pelouze n'a pas déterminé la nature.

Il reste dans la cornue, lorsque la distillation est achevée, un charbon difficile à incinérer, qui fait à peu près le vingtième de l'acide employé.

Lorsqu'on traite l'acide lactique, ou bien les sels qu'il forme, par un poids d'acide sulfurique qui est quatre ou cinq fois celui de l'acide lactique, il se dégage de l'oxyde de carbone, sans acide carbonique, et en même temps le mélange noircit.

Les acides tartrique, citrique, camphorique et formique, donnent naissance à un dégagement semblable.

Les lactates de fer, de magnésie et de zinc, contiennent 3 équivalents d'eau, et sont peu solubles.

Le lactate de chaux contient 6 équivalents d'eau; il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout en forte proportion dans l'alcool, d'où l'éther le sépare sous forme d'un précipité blanc, cristallin. La solution alcoolique de lactate de chaux est précipitée par l'acide phosphorique, tandis que, dans le sein de l'eau, l'acide lactique déplace l'acide phosphorique du phosphate de chaux.

Le lactate d'ammoniaque est déliquescent et incristallisable.

L'acide lactique forme, avec l'oxyde de cuivre, un beau sel bleu, qui a pour forme primitive un prisme rectangulaire droit du troisième système. Mais ce même sel cristallise aussi quelquefois en gros prismes d'un vert foncé, qui ne diffèrent du sel bleu ni par leur forme ni par leur composition. Dans les deux cas, le sel retient 2 équivalents d'eau, qu'il perd à 120 degrés. Le lactate de cuivre, soumis à la distillation, donne des produits de distillation analogues à ceux que fournit l'acide libre. Le dernier tiers des produits distillés fournit une quantité notable de lactide solide.

Le lactate de cuivre, traité par une lessive de potasse caustique en excès, donne lieu à une liqueur bleu foncé.

Ce même sel, traité par la chaux, ne laisse précipiter qu'une partie de son oxyde; l'autre partie reste dissoute. Les acides acétique, tartrique et citrique, combinés à l'oxyde de cuivre, laissent, au contraire, précipiter tout leur oxyde en présence du lait de chaux; l'acide lactique et les sucres sont les seuls corps en présence desquels l'oxyde de cuivre n'est précipité qu'incomplétement par la chaux.

282. — Sur la transformation du sucre de canne en acide lactique ; par M. Blücher de Rostock (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIII, p. 425).

M. Blücher, cherchant à répéter les expériences de MM. Pelouze et Gélis sur la production de l'acide butyrique, est arrivé constamment à produire de l'acide lactique. Voici quelques renseignements sur la manière dont il a expérimenté.

Il a fait dissoudre 1800 grammes de sucre de canne dans 9500 d'eau ; puis, il y a ajouté de la caséine et de la chaux. Le mélange, agité plusieurs fois par jour, a été exposé pendant quatre semaines et demie à une chaleur de 30 à 34 degrés. Au bout de ce temps, tout fut réduit en une bouillie cristalline qui, lavée, a fourni 1121 grammes de lactate de chaux cristallisé.

Les résultats ont été analogues en abaissant un peu la température et la maintenant de 25 à 30 degrés.

Les eaux mères ont fourni de la mannite.

M. Blücher a analysé plusieurs lactates pour s'assurer de la nature de l'acide qu'il avait obtenu. Il donne quelques détails sur le lactate de strontiane, qu'il représente par :

$$C^6H^5O^5, SrO, 4HO.$$

283. — Recherches sur les produits de la distillation sèche du butyrate de chaux ; par M. G. Chancel (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1440).

Les produits liquides provenant de la distillation du butyrate de chaux, fournissent, par des rectifications réitérées, un liquide limpide et incolore, distillant complétement vers 95°. Le produit qui passe vers 144° consiste surtout en butyrone ; à une température plus élevée la nature des produits volatils change encore.

M. Chancel appelle *butyral*, par abréviation de *butyraldéhyde*, le liquide distillant à 95 degrés.

Le butyral est un liquide parfaitement incolore, limpide, doué d'une grande mobilité ; sa saveur est brûlante, son odeur vive et pénétrante ; sa densité (à 22°) est de 0,821 ; il dissout une petite quantité d'eau ; il est à son tour légèrement soluble dans ce liquide, auquel il communique son odeur ; l'alcool, l'éther, l'esprit de bois et l'huile de pomme de terre les dissolvent en toute pro-

portion. Ce liquide est très-inflammable et brûle avec une flamme éclairante, légèrement bordée de bleu; mis en contact avec des cristaux d'acide chromique, il s'enflamme aussitôt avec une sorte d'explosion.

Soumis au froid produit par un mélange d'éther et d'acide carbonique solide, le butyral conserve toute sa fluidité.

Exposé au contact de l'oxygène pur, dans un flacon hermétiquement bouché, il ne se colore pas, mais il acquiert, après un certain laps de temps, une réaction fortement acide; mis alors en contact avec un peu d'eau, il se dissout en grande partie en communiquant son acidité à ce liquide, tandis que le butyral non altéré se rassemble à la partie supérieure.

La présence du noir de platine accélère beaucoup cette absorption d'oxygène. L'odeur propre au butyral disparaît presque complétement; elle est remplacée par celle de l'acide butyrique; le liquide étendu d'eau décompose alors le carbonate de chaux avec effervescence, et la liqueur filtrée renferme du butyrate de chaux.

Le butyral, chauffé avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, réduit ce dernier avec une grande facilité et sans dégagement de gaz; la liqueur retient en dissolution un sel d'argent qui n'est pas du butyrate, mais probablement une combinaison d'un nouvel acide (*acide butyreux?*) moins oxygéné, que l'acide butyrique, et qui correspondrait par sa composition à l'acide acéteux ou aldéhydique.

En traitant du reste les liqueurs qui contiennent de l'aldéhyde butyrique par la méthode décrite par M. Liebig pour l'aldéhyde acétique, on obtient toujours un dépôt d'argent métallique; il suffit en effet de faire une dissolution aqueuse de butyral, d'y ajouter quelques gouttes d'ammoniaque caustique, et ensuite une quantité de nitrate d'argent suffisante pour faire disparaître la réaction alcaline. En chauffant légèrement cette liqueur, les parois du vase se tapissent d'une couche miroitante de métal, présentant une grande régularité.

Conservé dans des flacons, à l'abri du contact de l'air, le butyral ne paraît subir aucune altération, du moins après un laps de temps de plus de six mois.

Le chlore et le brome l'attaquent vivement en donnant naissance à un dégagement abondant d'acides chlorhydrique ou bromhydrique, et à des composés particuliers renfermant du chlore et du brome.

L'acide nitrique, à tous les degrés de concentration, l'attaque avec dégagement de vapeurs rutilantes.

Le butyral ne forme pas de combinaison définie avec l'ammoniaque sèche; l'ammoniaque caustique ne paraît pas l'altérer.

Lorsqu'on ajoute à de l'acide sulfurique fumant, la moitié de son poids de butyral, par petites portions, et en agitant avec soin le mélange, celui-ci se dissout avec élévation de température, et en colorant le liquide en rouge très-foncé. On favorise l'action en chauffant jusqu'à 100°, ce qui occasionne un faible dégagement d'acide sulfureux; le mélange brunit, mais ne noircit pas. En traitant la liqueur étendue par un excès de carbonate de baryte, filtrant pour se débarrasser du sulfate de baryte, et évaporant jusqu'à cristallisation, on obtient en définitive une petite quantité d'un sel blanc, ou à peine coloré en jaune, qui exhale à un haut degré l'odeur propre à l'acide butyrique. Ce sel ne renferme pas trace de soufre; projeté sur l'eau, il se dissout en donnant lieu aux mouvements giratoires qui caractérisent les butyrates solubles; il possède en un mot tous les caractères du butyrate de baryte.

Le butyrate de baryte ainsi obtenu renferme 2 équivalents d'eau, mais le même sel peut aussi exister avec 4 équivalents d'eau quand il cristallise à froid.

Dans ce dernier cas, il fond dans son eau de cristallisation à 100 degrés, tandis que le sel à 2 équivalents d'eau est infusible à cette température.

La composition du butyral s'exprime par $C^8H^8O^2$. La densité de sa vapeur est de 2,512, représentant 4 volumes.

Le butyral ne diffère de l'acide butyrique que par 2 équivalents d'oxygène en moins :

$C^8H^8O^2$ butyral.
$C^8H^8O^2 + O^2$ acide butyrique.

Ces deux corps sont ainsi dans le même rapport que l'aldéhyde et l'acide acétique.

$C^4H^4O^2$ aldéhyde.
$C^4H^4O^2 + O^2$ acide acétique.

284. — Combinaison double des acides tartrique et racémique avec la potasse et la soude ; par M. Fresenius (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 229).

M. Fresenius a entrepris quelques recherches analytiques sur le racémate double de soude et de potasse et sur la combinaison mixte des mêmes alcalis avec l'acide tartrique. Il pensait éclairer ainsi la constitution de ces acides, mais il ne semble pas en définitive avoir obtenu d'autre résultat que des détails précis sur la formation et l'hydratation des deux sels qu'il a examinés.

Quel que soit le mode de préparation, on arrive facilement à produire le racémate double de potasse et de soude. Ce sel cristallise en tables rhomboédriques ou bien en prismes uniaxuels ; en été les cristaux s'effleurissent à l'air ; ils sont solubles en toute proportion dans l'eau chaude ; le sel anhydre se dissout dans 2,11 parties d'eau à 6 degrés. Le sel cristallisé en exige 1,32 parties. Il fond, entre 90 et 100 degrés, en un liquide clair, tenace, qui, entre 120 et 150 degrés, se trouble peu à peu et se fige bientôt en une masse blanche compacte. Cette masse brunit vers 200 degrés en répandant une odeur de caramel.

La formule du sel cristallisé est :

$$2(C^4H^2O^5)KO, NaO + 8HO.$$

La perte d'eau n'est pas complète à 100 degrés, lors même qu'on maintient cette température pendant plusieurs heures. Le sel abandonne seulement 22 pour 100, ce qui correspond à 7 équivalents d'eau ; si le sel abandonnait ses 8 équivalents d'eau, la perte serait de 25,49 pour 100. En faisant cristalliser une partie de racémate de soude et de potasse à une température inférieure à 8 degrés, M. Fresenius obtint un sel qui ne contenait que 6 équivalents d'eau.

Le tartrate double de soude et de potasse (sel de Seignette) anhydre se dissout dans 2,62 parties d'eau à 6 degrés; le sel cristallisé n'en exige que 1,70. Les cristaux fondent entre 70 et 80 degrés en un liquide clair qui bout à 120 degrés. A 190 degrés commence une nouvelle ébullition, à 220 degrés la masse brunit. M. Fresenius a trouvé que ce sel renferme 8 équivalents d'eau, ainsi que l'ont vu MM. Mitscherlich et Schaffgotsch.

$$C^8H^4O^{10}, KO, NaO + 8HO.$$

MM. Dumas et Piria n'ont indiqué que 7 équivalents d'eau, parce qu'ils avaient employé, suivant M. Fresenius, une température insuffisante pour expulser le huitième (170 à 180 degrés).

285. — Sur le tartrate de potasse et de fer; par M. C. Wittstein (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXVII, p. 146).

L'auteur indique plusieurs faits d'un intérêt assez secondaire, parmi lesquels on peut remarquer cependant la réduction du peroxyde de fer par l'acide tartrique; un septième du peroxyde de fer se trouve réduit par l'acide tartrique et concourt à former un tartrate mixte de protoxyde et de sesquioxyde.

M. Wittstein a remarqué encore que le fer se dissolvait très-bien dans la crème de tartre, en produisant du tartrate de protoxyde de fer en grande partie insoluble, mais légèrement dissous par le tartrate neutre de potasse qui se forme en même temps.

Lorsque le tartrate de protoxyde de fer est exposé au contact de l'air, il se peroxyde sans que le fer passe en entier à l'état de sesquioxyde.

286. — De l'action des acides et des bases sur l'émétique; par M. Schweitzer (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIII, p. 470).

Les expériences de M. Schweitzer ne modifient en rien les notions qu'on possède sur la décomposition de l'émétique, tant par les acides que par les bases. Emploie-t-on une base, l'oxyde d'antimoine est déplacé; emploie-t-on un acide, il se forme de la crème de tartre, et l'oxyde d'antimoine se comporte comme s'il était combiné à l'acide même qu'on emploie.

287. — Recherches relatives à l'action du brome sur les citrates alcalins et sur les sels alcalins formés par les acides pyrogénés dérivés de l'acide citrique; par M. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 812).

Les oxalates alcalins en dissolution dans l'eau sont vivement attaqués par le brome, surtout si l'on porte la température à 40 ou 50 degrés; il se dégage du gaz carbonique pur, et l'eau retient un bromure qu'on peut obtenir à l'état cristallin par l'évaporation.

Avec les acétates alcalins, l'action est nulle; le seul phénomène que l'on observe est la dissolution d'une forte proportion de brome qu'on peut expulser en portant la liqueur à l'ébullition.

En faisant agir le brome par petites portions sur le citrate de potasse en dissolution dans l'eau, on obtient trois produits distincts, savoir :

1° Un gaz ; c'est de l'acide carbonique pur ;

2° Un produit liquide qui possède les propriétés et la composition du bromoforme C^2HBr^3 ;

3° Enfin, une substance cristallisée en beaux prismes, fusible à 75 degrés environ, en partie décomposable par la distillation et représentée par la formule :

$C^6HBr^5O^4$, *Bromoxaforme.*

Cette substance éprouve, de la part de la potasse caustique, une décomposition remarquable ; elle se dédouble en effet, par l'ébullition, avec une dissolution alcaline de concentration moyenne, en oxalate, bromure et bromoforme, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par l'équation suivante :

$$C^6HBr^5O^4 + 4KO = 2(C^2O^3, KO) + 2KBr + C^2HBr^3.$$

La formation de ce produit, au moyen du citrate de potasse en dissolution dans l'eau, peut s'expliquer par le rapprochement des termes qui suivent :

$$C^{12}H^5O^{11} + 5HO + 14Br = 6CO^2 + C^6HBr^5O^4 + 9BrH.$$

Les citrates de soude et de baryte se comportent de la même manière que le citrate de potasse.

Lorsqu'on fait arriver du brome, par petites portions, dans une dissolution aqueuse de citraconate neutre de potasse, il se manifeste une action très-vive, et l'on obtient :

1° Un gaz ; c'est de l'acide carbonique pur ;

2° Une huile jaune pesante.

Cette dernière est formée de deux substances ; l'une acide, qu'on peut séparer en faisant agir sur le mélange une dissolution étendue de potasse caustique ; l'autre neutre, qui reste comme résidu. Si l'on verse un acide affaibli dans la liqueur alcaline, il se sépare aussitôt soit une huile pesante de couleur jaunâtre, soit de fines aiguilles. L'analyse a constaté l'identité la plus parfaite entre ces deux produits, qui présentent un cas d'isomérie.

La substance liquide ou cristalline possède une composition qui se représente par la formule $C^8H^6Br^2O^4$; M. Cahours l'a contrôlée par l'examen du sel d'argent, du sel ammoniacal et de l'éther, qu'elle est susceptible de former. Il la désigne sous le nom *d'acide bromo-triconique.*

La matière huileuse neutre, qui prend naissance en même temps, a pour formule :

$$C^6H^3Br^3O^2.$$

On pourrait alors représenter l'action du brome sur les citraconates alcalins par :

$$2(C^{10}H^6O^8)+2HO+10Br=6CO^2+C^8H^6Br^2O^4+C^6H^3Br^3O^2+5BrH.$$

L'itaconate neutre de potasse donne, avec le brome, exactement les mêmes produits que le citraconate.

Lorsqu'au lieu de faire usage du citraconate neutre de potasse on emploie un sel très-alcalin, on obtient quelquefois un acide cristallisable $C^6H^4Br^2O^4$ différant du précédent par C^2H^2, il se forme en outre une substance neutre obtenue en trop petite quantité pour l'analyse.

Le tartrate de potasse se comporte d'une tout autre façon que le citrate; il y a seulement formation de bromure de potassium et de bitartrate de potasse (il doit se former en outre du bromate ou quelque produit d'oxydation), puis l'action s'arrête. Le brome peut donc servir à reconnaître de petites quantités d'acide citrique mélangées à l'acide tartrique par la production si caractéristique du bromoforme. Le malate de potasse donne, par son contact avec le brome, une certaine quantité de bromoforme; les résultats n'ont pas paru aussi nets qu'avec le citrate.

Les gallates et tannates alcalins sont vivement attaqués par le brome; mais on n'obtient, dans ce cas, qu'une résine brunâtre, qui n'a point été examinée.

288. — Réactif de l'acide quinique; par M. Stenhouse (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 100).

On fait bouillir avec de l'eau de chaux une petite quantité de l'écorce, dans laquelle on recherche l'acide quinique ; la liqueur est ensuite réduite par l'évaporation. Le liquide, concentré, est dis-

tillé avec la moitié environ de son poids d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. La première portion du liquide distillé a une couleur jaune, et présente l'odeur du quinon, pour peu que l'écorce renferme d'acide quinique. Quelques gouttes d'ammoniaque font passer ce liquide au brun foncé, et l'eau de chlore le colore en vert clair. On reconnaît ainsi la présence de l'acide quinique dans tous les quinquinas. Le faux quinquina, *China nova surinamensis*, ne renferme pas la moindre trace d'acide quinique; il a été également impossible d'en découvrir dans l'écorce du pin, du chêne et de quelques autres arbres où M. Berzelius admettait la présence de l'acide quinique. M. Woehler a fait la même remarque sur le tan.

289.— De l'action des alcalis sur le quinon ; par M. Woskresensky (*Institut*, 1845, n° 599, p. 225; *Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 251).

En faisant agir l'ammoniaque sur le quinon, M. Woskresensky a obtenu une combinaison verte qui augmente la série des composés auxquels le travail de M. Woehler a donné une extension si remarquable. (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 416.)

Cette combinaison nouvelle qui contient :

$$C^{25}H^{12}O^{6}Az^{2},$$

peut recevoir le nom de *quinammon.*

Elle dérive du quinon par l'addition de 2 équivalents d'ammoniaque avec élimination de 2 équivalents d'eau :

$$\underset{\text{Quinon.}}{C^{25}H^{8}O^{8}} + 2AzH^{3} = \underset{\text{Quinammon.}}{C^{25}H^{12}O^{6}Az^{2}} + 2HO.$$

M. Woskresensky signale encore un autre composé également dérivé du quinon et qui renfermerait :

$$C^{25}H^{9}O^{13}.$$

Il s'obtient en faisant agir la potasse caustique en solution sur le quinon. La lessive alcaline tend à absorber l'oxygène de l'air et à se colorer alors en noir.

L'auteur ne peut manquer de donner de nouveaux détails sur ces composés qu'il se borne, pour ainsi dire, à signaler.

290. — Note sur les acides des pins ; par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 861).

M. Laurent annonce que l'acide naturel des pins est l'acide pimarique. Ce composé, soit avec le temps, soit sous l'influence de certains agents, se transforme en deux composés isomères, les acides pinique et sylvique. L'acide sylvique cristallise en tables triangulaires ; cette forme remarquable suffit, d'après M. Laurent, pour faire reconnaître cet acide au premier coup d'œil. Les acides pinique et sylvique que l'on rencontre dans les résines du commerce proviendraient des modifications que l'acide naturel ou pimarique a subies avec le temps, ou sous l'influence du feu et de la lumière.

291. — Sur les acides volatils de l'angelica officinalis ; par MM. Meyer et Zenner (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 317).

Il y a quelques années, M. Buchner jeune annonça qu'il avait trouvé dans la racine de l'angélique (*angelica officinalis*), un acide semblable à l'acide valérianique, donnant avec les alcalis et les oxydes terreux des sels solubles.

MM. Meyer et Zenner ont soumis ce produit acide à un nouvel examen.

Ils indiquent les moyens suivants pour étudier les acides contenus dans les racines de l'angélique : 50 livres de racine desséchée furent bouillies avec 3 ou 4 livres d'hydrate de potasse et une quantité suffisante d'eau ; le liquide fut filtré à travers une toile et le résidu exprimé. La liqueur brune concentrée par l'évaporation, fut sursaturée par de l'acide sulfurique et distillée. Le récipient se remplit d'une eau acide trouble, d'une odeur aromatique particulière, et que surnageait une huile acide. Le résidu de la cornue renfermait du sulfate de chaux, des matières brunâtres extractiformes, et une substance résineuse soluble dans l'alcool.

Le produit de la distillation fut saturé par de la potasse et évaporé. Le résidu salin décomposé par l'acide sulfurique fut distillé de nouveau. Dès le commencement de l'ébullition, il passa un liquide très-acide, trouble, ayant l'odeur de l'acide valérianique ; il était mêlé de gouttelettes huileuses, qui, par le refroidissement, se prirent en gros cristaux blancs. L'huile fut rectifiée avec le produit de distillation aqueux et lavée avec une pipette ; enfin la liqueur saturée par du carbonate de baryte fut évaporée dans un bain d'eau.

La matière cristalline constitue bien réellement un acide particulier volatil : mais d'après les propriétés que M. Buchner assigne à la substance acide, et qu'il appelle *acide angélique*, on peut reconnaître qu'il examina la substance cristalline, mêlée de la matière huileuse. MM. Meyer et Zenner conservent pour la matière cristalline le nom d'acide angélique.

Les cristaux obtenus d'après la méthode indiquée, furent lavés avec un peu d'eau, et dissous à diverses reprises dans l'eau bouillante. On en obtient ainsi de 60 à 90 grammes avec 50 livres de racine.

L'acide huileux se dissout en plus grande quantité dans l'eau que l'acide solide. Mais on peut arriver à une séparation plus complète en employant l'éther qui enlève de préférence les cristaux et les abandonne assez purs par son évaporation.

L'acide angélique fournit des cristaux incolores, à réaction acide, fusibles à 45 degrés, et se prenant, après le refroidissement, en une masse brillante. Il a une odeur aromatique particulière, bout à 190 degrés et peut être distillé sans décomposition. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool, l'éther, l'huile de térébenthine et les huiles grasses. Il forme avec les bases des sels qui, évaporés à l'air, perdent facilement une grande partie de leur acide. Les sels alcalins et terreux sont solubles dans l'eau; les premiers le sont aussi dans l'alcool. Le sel argentique se dissout également dans l'eau et l'alcool. Le sel plombique est très-peu soluble dans l'eau.

Les cristaux furent d'abord assez longtemps exposés à une température de 100 à 110 degrés, puis chauffés jusqu'à l'ébullition et distillés : la première moitié étant mise de côté, la dernière fut brûlée avec de l'oxyde de cuivre.

L'analyse conduit à la composition suivante :

$$C^{10}H^{7}O^{3}, HO.$$

Le sel d'argent a pour composition :

$$C^{10}H^{7}O^{3}, AgO.$$

Le sel de plomb obtenu directement en dissolvant de l'oxyde de plomb dans l'acide, cristallise mal et a une tendance à se changer en un sel basique à cristaux lamellaires. Il renferme :

$$C^{10}H^{7}O^{3}, PbO.$$

Ce sel fut desséché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Le sel de chaux fut obtenu de même. Il est très-soluble dans l'eau et cristallise en lamelles brillantes. Desséché à 100 degrés et soumis à l'analyse il n'avait pas perdu toute son eau de cristallisation, et se trouvait composé de :

$$C^{10}H^{7}O^{3}, HO + CaO, HO.$$

Quant aux autres produits acides qui accompagnent l'acide angélique, ils consistent en acides acétique et valérianique. On peut très-bien séparer l'acide valérianique de l'acide angélique, à l'aide des sels d'argent ; le valérianate d'argent est très-peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, tandis que l'angélate d'argent est très-soluble.

292. — Recherches sur les acides organiques contenus dans les fruits verts du prunier et du groseillier à maquereau ; par M. Chodnew (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 283).

Des prunes vertes furent séparées de leurs noyaux, broyées et traitées par l'eau bouillante; la liqueur exprimée fut chauffée de nouveau, filtrée et précipitée par une faible quantité d'acétate de plomb. Le précipité blanc floconneux ainsi obtenu se prit par le repos en cristaux stellaires. Ces cristaux suspendus dans l'eau furent décomposés par l'hydrogène sulfuré. L'acide mis en liberté était de l'acide malique : la production du malate acide d'ammoniaque et l'analyse du malate d'argent $C^{8}H^{4}O^{8},2AgO$ n'ont laissé aucun doute sur sa nature.

Les groseilles vertes, traitées comme les prunes, ont fourni un mélange d'acides citrique et malique.

L'acide citrique fut facilement séparé par un lait de chaux, et l'acide malique resta en dissolution. En traitant par une grande quantité d'eau le citrate basique de chaux qu'il avait obtenu, et le précipitant par le nitrate d'argent, M. Chodnew obtint un composé blanc insoluble, qu'il prit d'abord pour du citrate d'argent, mais qui paraît être un sel mixte de chaux et d'oxyde d'argent qu'il représente par

$$C^{12}H^{5}O^{11}, 2AgO, 2CaO.$$

293. — Sur l'acide de l'artemisia absinthium ; par M. E. Luck (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 112).

M. Braconnot a depuis longtemps appelé l'attention sur un acide

particulier qui existerait dans l'absinthe (*artemisia absinthium*). M. E. Luck s'est attaché, avec beaucoup de soin, à isoler tous les principes acides qui pourraient se trouver dans la plante; il n'y a reconnu que les acides nitrique, phosphorique et malique.

Ce dernier a été isolé, et les malates de plomb et de cuivre soumis à l'analyse ne laissent aucun doute à M. Luck sur l'acide organique de l'absinthe.

Il n'a pu découvrir l'acide absinthique dont parle M. Zwenger et l'acide déliquescent indiqué par M. Braconnot semblerait être un mélange des acides phosphorique et malique.

294. — Examen des acides volatils du viburnum opulus; par M. DE MORO (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 330).

Les baies du *viburnum opulus* contiennent de l'acide valérianique; l'écorce en renferme également. M. de Moro s'en est assuré en enlevant au printemps l'écorce de jeunes tiges de *viburnum* et en les distillant ensuite avec de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique. Le produit de la distillation contient des traces d'acide formique, de l'acide acétique et des quantités notables d'acide valérianique.

295. — Sur l'acide rutinique; par M. BORNTRÄGER (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 385).

Cet acide est contenu dans la tige du *ruta graveolens;* on l'obtient en faisant bouillir dans du vinaigre ordinaire la rue desséchée et coupée; on exprime et on abandonne l'extrait au repos pendant plusieurs semaines. Au bout de ce temps, l'acide rutinique, mélangé avec beaucoup d'autres matières, se dépose en partie à l'état de cristaux microscopiques; ce dépôt augmente par l'évaporation.

L'acide impur est lavé à l'eau chaude, puis dissous dans environ quatre fois son poids d'acide acétique bouillant étendu de quatre parties d'eau. La solution filtrée donne au bout de quelques jours la majeure partie de l'acide rutinique sous forme cristalline. Tout l'acide obtenu est lavé à l'eau froide, puis dissous dans environ six fois son poids d'alcool bouillant; on ajoute un peu de charbon animal, puis on filtre. La liqueur filtrée étant mélangée avec $\frac{1}{8}$ d'eau, on distille l'alcool et on abandonne au repos dans un endroit frais pour faire cristalliser l'acide. Les eaux mères fournissent par l'évaporation une nouvelle quantité de cristaux.

L'acide rutinique ainsi obtenu et purifié, a l'aspect d'une poudre cristalline d'un jaune vert; avec un grossissement de 200 fois, ces

cristaux paraissent être des prismes à quatre pans, groupés concentriquement. Séparé des bases, l'acide conserve la couleur qui lui est propre. Il est insipide, rougit le papier de tournesol; chauffé à l'air, il fond et brûle avec flamme en répandant à peu près l'odeur du sucre brûlé. Chauffé dans un bain d'huile, il fond à 180 degrés en un liquide jaune tenace, sans perdre de l'eau. Par le refroidissement, il cristallise; à 220 degrés, il se volatilise en partie sous forme de petites gouttelettes jaunes, et se carbonise à 243 degrés.

L'acide rutinique est très-peu soluble dans l'eau froide, il est plus soluble dans l'eau chaude. Cependant sa solution, saturée à chaud, ne laisse rien déposer par le refroidissement. Les cristaux ne commencent à se former que dans une liqueur extrêmement concentrée et seulement au bout de plusieurs jours; la solution est d'un jaune pâle.

L'acide rutinique est peu soluble dans l'alcool absolu; il se dissout très-bien dans l'alcool bouillant de 0,76. Cette solution ne laisse déposer de cristaux qu'après l'évaporation; encore faut-il que la solution alcoolique soit préalablement mélangée de $\frac{1}{6}$ d'eau.

M. Bornträger pense que la lenteur avec laquelle l'acide rutinique se dépose de ses solutions saturées, tient sans doute à ce que cet acide a une composition différente suivant qu'il est dissous ou cristallisé. Peut-être renferme-t-il dans ce dernier cas 1 équivalent d'eau de plus qui se sépare par l'action du dissolvant à chaud et qu'il reprend par la cristallisation. La composition du sel de plomb dans lequel 2 équivalents d'eau sont remplacés par 1 équivalent d'oxyde de plomb semble venir à l'appui de cette manière de voir.

L'acide rutinique est tout à fait insoluble dans l'éther. Il se dissout facilement et avec une coloration rougeâtre dans une solution étendue de potasse, d'ammoniaque, de soude de baryte, de strontiane et de chaux.

M. Bornträger n'a pas réussi à obtenir avec ces bases des composés définis ou cristallisés. Exposée à l'air, la solution potassique se fonce rapidement et l'acide rutinique se détruit par l'évaporation en formant une matière brune ayant l'aspect de l'ulmine.

La solution ammoniacale donne immédiatement, par l'évaporation, l'acide rutinique pur et exempt d'ammoniaque.

Le nitrate d'argent décompose l'acide rutinique avec réduction d'argent.

L'oxyde de plomb est la seule base avec laquelle on réussit à préparer une combinaison définie. En ajoutant de l'acide rutinique à une solution alcoolique d'acétate de plomb, il se forme un précipité jaune orange ressemblant à du chromate de plomb.

L'analyse de l'acide cristallisé, desséché à 100 degrés, conduit à la formule

$$C^{12}H^{8}O^{8};$$

en se combinant avec l'oxyde de plomb, l'acide perd 2 équivalents d'eau, et le sel plombique se représente par

$$C^{12}H^{6}O^{6}, PbO.$$

296. — Sur l'acide hippurique; par M. H. Schwarz de Mersebourg (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 29).

M. Schwarz n'a rien ajouté de nouveau à l'histoire de l'acide hippurique libre, mais il a préparé et analysé un assez grand nombre d'hippurates.

L'hippurate neutre de potasse $C^{18}H^{8}AzO^{5}$, KO, 2HO s'obtient en neutralisant le carbonate de potasse par une solution d'acide hippurique. Ce sel, cristallisé dans l'alcool, conserve une légère teinte jaune, que ne peuvent lui enlever les lavages à l'éther. Chauffé sur un filtre à 40 degrés, il fond en une masse gluante, très-difficile à détacher du filtre. Les cristaux, examinés sous le microscope, paraissent être des prismes rhomboédriques.

Desséché sur l'acide sulfurique, l'hippurate neutre de potasse perd 2 équivalents d'eau à 100 degrés; il est peu soluble dans l'alcool, froid ou chaud.

En évaporant modérément la solution de l'hippurate neutre de potasse, on obtient, sous forme de lamelles soyeuses, qui se déposent dans la liqueur, *l'hippurate acide de potasse* $2(C^{18}H^{8}AzO^{5})$ KO + 3HO : ce sel cristallise en prismes quadrangulaires.

L'hippurate de soude $2(C^{18}H^{8}AzO^{5})$ 2NaO + HO, ne contient pas d'eau de cristallisation.

L'hippurate acide d'ammoniaque $2(C^{18}H^{8}AzO^{5})AzH^{3}$, HO + HO + Aq cristallise en prismes quadrangulaires. Ce sel est très-soluble dans l'eau et l'alcool, assez peu dans l'éther. Chauffé à 180 ou 200 degrés, il perd beaucoup d'ammoniaque, et laisse de l'acide hippurique d'un beau rose.

L'hippurate neutre d'ammoniaque n'a pu être préparé, même en employant un grand excès d'ammoniaque.

L'hippurate de baryte $C^{18}H^{8}AzO^{5}$, BaO, HO, cristallise en prismes quadrangulaires microscopiques, et devient anhydre par la dessiccation.

L'hippurate de strontiane contient 5 équivalents d'eau de cristallisation :

$$C^{18}H^{8}AzO^{5}\ SrO + 5Aq.$$

Ce sel est peu soluble dans l'eau chaude ; dans l'alcool et l'éther, il se dépose sous forme de beaux cristaux lamellaires, qui, vus au microscope, paraissent être des prismes quadrangulaires.

L'hippurate de chaux $C^{18}H^{8}AzO^{5}$, CaO + 3Aq. cristallise en prismes rhomboédriques, et devient anhydre à 100 degrés.

L'hippurate de magnésie s'obtient en cristaux mamelonnés, dans des solutions assez concentrées. Desséché sur l'acide sulfurique, ce sel a pour formule :

$$C^{18}H^{8}AzO^{5},\ HO + MgO,\ 4HO.$$

A 100 degrés, il retient un équivalent d'eau :

$$C^{18}H^{8}AzO^{5} + MgO + HO.$$

L'hippurate de fer s'obtient en traitant le chloride de fer aussi neutre que possible, par une solution froide d'hippurate de chaux ; il s'est formé un précipité volumineux, jaune isabelle, parfaitement insoluble dans l'eau, froide ou chaude. Dans l'eau bouillante, ce précipité s'est rassemblé en masses brunâtres résinoïdes. On observe ce même phénomène en essayant de dessécher à 30 degrés le précipité obtenu à froid. Ce sel, en partie amorphe, en partie cristallisé, n'a pas été analysé.

L'hippurate de cobalt, obtenu en dissolvant le carbonate de cobalt dans l'acide hippurique, cristallise sous forme de prismes quadrangulaires microscopiques. Le sel hydraté :

$$C^{18}H^{8}AzO^{5},\ CoO + 5Aq$$

passe du rouge au violet à 100 degrés, en devenant anhydre :

$$C^{18}H^{8}AzO^{5} + CoO.$$

L'hippurate de nickel $C^{18}H^{8}AzO^{5}$, NiO + 5Aq se présente sous forme de cristaux confus d'un vert-pomme. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et l'alcool, et insoluble dans l'éther. Ce sel devient anhydre à 100 degrés.

L'hippurate de cuivre $C^{18}H^{8}AzO^{5}$, CuO + 3Aq s'obtient facilement en traitant le sulfate de cuivre par l'hippurate de potasse. Ses cristaux sont des prismes obliques microscopiques. Desséché sur l'acide sulfurique, ce sel conserve sa couleur bleue; à 100 degrés il perd son eau de cristallisation et devient vert.

En versant une solution neutre d'acétate de plomb dans une solution froide d'hippurate de potasse, on obtient l'hippurate de plomb

$$C^{18}H^{8}AzO^{5}, PbO + 2Aq$$

sous forme de précipité blanc caséeux, peu soluble dans l'eau bouillante. Dans les solutions chaudes et assez étendues, ce sel cristallise en aiguilles fines, brillantes, groupées en faisceaux. En opérant avec des liqueurs concentrées, le sel qui cristallise en longues lamelles brillantes retient 1 équivalent d'eau de plus que le précédent.

$$C^{18}H^{8}AzO^{5} + PbO + 3Aq.$$

Le fumarate de plomb offre la même particularité; il existe en effet un fumarate de plomb,

$$C^{4}H^{3}O^{3}, PbO + 2Aq$$

et un autre sel

$$C^{4}H^{3}O^{3}, PbO + 3Aq$$

qui cristallise dans les solutions étendues et légèrement basiques.

L'hippurate d'argent cristallisé $C^{18}H^{8}AzO^{5}$, HO + AgO contient 1 équivalent d'eau et ne devient anhydre qu'à 100 degrés.

On obtient ce sel en traitant le nitrate d'argent par l'hippurate de potasse; il se forme un précipité caséeux insoluble dans l'eau froide et soluble dans beaucoup d'eau bouillante. L'hippurate d'argent cristallise en belles aiguilles d'un éclat soyeux.

297. — Sur le jaune indien et l'acide organique (acide euxanthique) qui s'y trouve contenu; par M. Erdmann (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIII, p. 190).

M. Erdmann a fait l'examen de la matière connue dans le commerce sous le nom de *jaune indien* ou *purrée*.

Ce travail, publié après celui de M. Stenhouse sur le même sujet, renferme des résultats déjà en partie connus. Nous en avons rendu compte dans l'*Annuaire* précédent (page 404).

Le purrée ou jaune indien est essentiellement composé de magnésie en combinaison avec un nouvel acide organique que M. Stenhouse a nommé *acide porréique;* à ce nom, M. Erdmann propose de substituer celui d'*acide euxanthique*.

L'acide euxanthique de M. Erdmann a d'ailleurs toutes les propriétés de l'acide décrit par M. Stenhouse.

La capacité de saturation de cet acide a été déterminée en analysant les sels de plomb et de magnésie. M. Erdmann adopte le nombre 5300 qui correspond à la formule : $C^{40}H^{16}O^{21}$ pour 1 équivalent d'acide euxanthique desséché à 130 degrés. L'analyse de l'acide libre a d'ailleurs confirmé cette formule.

L'acide euxanthique, séché à 130 degrés, ne perd pas d'eau en se combinant avec l'oxyde de plomb.

La formule indiquée par M. Stenhouse

$$C^{40}H^{18}O^{22}=2(C^{20}H^{9}O^{11})$$

diffère de la précédente par 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'hydrogène en plus.

M. Erdmann fait remarquer que pour déshydrater complétement l'acide euxanthique, il est nécessaire d'élever la température jusqu'à 130 degrés. M. Stenhouse n'a peut-être pas tenu compte de cette circonstance qui suffit pour expliquer la différence qui existe entre les deux formules.

Les euxanthates alcalins s'obtiennent facilement à l'état cristallisé, en traitant l'acide euxanthique par la solution concentrée d'un carbonate ou d'un bicarbonate alcalin. L'acide se dissout avec effervescence, et dès que la température de la liqueur commence à s'abaisser, le sel se dépose sous forme cristalline ; ces cristaux, très-solubles dans l'eau, sont absolument insolubles dans une solution concentrée de carbonate alcalin.

L'euxanthate d'ammoniaque cristallise en aiguilles très-brillantes, d'un jaune pâle. Il est insoluble dans l'alcool et très-soluble dans l'eau. Ce sel commence à se décomposer vers 120 degrés; son analyse s'accorde très-bien avec la formule :

$$C^{40}H^{16}O^{21} + AzH^{3},HO + HO.$$

L'euxanthate de plomb, $C^{40}H^{16}O^{21} + PbO$, s'obtient en traitant une solution bouillante d'euxanthate d'ammoniaque par le nitrate de plomb.

Avec la plupart des solutions métalliques, l'euxanthate d'ammoniaque donne des précipités jaunes plus ou moins solubles dans l'eau. Ces précipités, souvent gélatineux, ne paraissent pas être d'une composition constante.

En ajoutant une solution d'euxanthate d'ammoniaque à une solution de chlorure de magnésium, contenant assez de sel ammoniac pour que l'ammoniaque n'y produise plus de trouble, on obtient un précipité jaune, gélatineux, absolument amorphe. Dans cet état, l'euxanthate de magnésie se redissout facilement dans la liqueur portée à l'ébullition, mais il ne conserve que peu de temps cette solubilité ; déjà au bout de quelques instants il change d'aspect, devient floconneux et prend une couleur orange plus foncée. Si on l'examine alors au microscope, on trouve que les flocons dont il se compose sont des amas d'aiguilles cristallines. Cependant ce précipité n'a pu être obtenu d'une composition constante.

M. Erdmann a fait l'analyse d'un sel magnésien basique qui se prépare en précipitant une solution ammoniacale d'euxanthate d'ammoniaque par une solution de chlorure de magnésium.

Ce sel retient 13,95 pour cent d'eau. Desséché à 130 degrés, sa formule se représente par :

$$C^{40}H^{16}O^{21} + 2MgO;$$

il paraît identique avec le sel magnésien contenu dans le purrée brut ; il possède d'ailleurs une couleur jaune bien plus éclatante que l'espèce la plus fine du jaune indien.

Euxanthone.

M. Stenhouse a décrit, sous le nom de purrenon, un produit de sublimation cristallin, obtenu en chauffant au delà de 100 degrés l'acide porréique ou le porréate de plomb.

Ce corps, de nature indifférente, s'obtient aussi, d'après M. Erdmann, en faisant arriver du gaz chlorhydrique sec dans une solution alcoolique et concentrée d'acide euxanthique. La matière granuleuse, jaune, cristalline, qui se dépose après le refroidissement de la liqueur, ne diffère en rien de l'*euxanthone* ou *purrenon*.

Enfin l'euxanthone prend encore naissance lorsque, après avoir dissous l'acide euxanthique dans l'acide sulfurique concentré, on ajoute beaucoup d'eau ; il se forme un précipité jaunâtre qui peut cristalliser dans l'alcool, après avoir été lavé convenablement dans de l'eau et de l'ammoniaque étendue.

Préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes, l'euxanthone a toujours présenté la même composition ; M. Erdmann lui assigne la formule :

$$C^{13}H^{4}O^{4}.$$

Cette formule est identique avec celle du purrenon analysé par M. Stenhouse.

298. — Sur les acides gallique et tannique et sur leurs combinaisons salines ; par M. Ph. Büchner (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 175).

Le travail de M. Büchner a été entrepris dans le but très-louable de fixer les points les plus élémentaires de l'histoire des acides gallique et tannique. Il a comparé avec soin les différentes méthodes de préparation, et a fixé le rendement en opérant sur des quantités assez considérables de substances (10 livres de noix de galle). Passant ensuite à l'étude de l'acide gallique et des gallates, il en a établi la composition.

L'acide tannique a été étudié de même, mais avec un peu moins d'extension.

On sait que l'acide gallique n'existe jamais en proportion notable dans les plantes ; c'est en transformant le tanin par les agents chimiques les plus énergiques, l'acide sulfurique, les lessives alcalines, les ferments, que l'on en retire des quantités plus ou moins considérables d'acide gallique.

M. Liebig a décrit dans son *Traité de Chimie organique* la conversion du tanin en acide gallique par l'acide sulfurique. M. Büchner se contente de rappeler ce procédé ; mais il compare entre eux les

résultats fournis par les lessives alcalines, et par la fermentation des substances tanifères.

On peut faire agir indifféremment une lessive de soude ou de potasse caustique; on peut aussi prendre l'extrait brut de la noix de galle ou bien le tanin purifié et obtenu par la méthode de déplacement. En partant de l'extrait brut, l'acide gallique retient très-opiniâtrément une matière colorante noire brunâtre, qui n'est complétement enlevée que par plusieurs traitements par le charbon et des cristallisations réitérées dans l'alcool; en employant le tanin, ces inconvénients sont beaucoup moindres. Voici le procédé opératoire: 10 livres de noix de galle grossièrement triturées et privées de leur poudre fine, ont été traitées par l'eau froide, puis par l'eau bouillante à trois reprises différentes. Les liqueurs filtrées, exprimées et réunies, ont été évaporées jusqu'à forte concentration. Cet extrait fut introduit peu à peu dans une dissolution bouillante de soude de 1,40, jusqu'à ce que la réaction alcaline cessât. Après le refroidissement, la liqueur saturée par l'acide hydrochlorique s'est prise en une masse de cristaux brunâtres d'acide gallique. Ces cristaux ont été lavés par l'eau froide, et leur dissolution bouillante a été traitée par le charbon animal. Mais l'acide n'a été convenablement décoloré qu'après sa cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi 360 grammes d'acide cristallisé, environ 7,5 pour 100 des noix de galle employées. En se servant du tanin on arrive plus directement à l'acide gallique pur, et l'on en retire de 56 à 60 pour 100 du tanin employé.

L'autre méthode, qui est celle de Schèele, a été perfectionnée par M. Braconnot.

10 livres de noix de galle grossièrement triturées furent humectées avec de l'eau, et la matière resta exposée pendant six semaines dans un vase ouvert à une température de 20 à 28 degrés. Il se forma ainsi une poudre blanche un peu jaunâtre, qui se dissolvait dans l'eau en lui communiquant un aspect laiteux. Cette liqueur ne donne pas de cristaux par le refroidissement, bien qu'elle présente une forte réaction acide; mais en reprenant la masse grisâtre par l'alcool bouillant, l'acide gallique s'est déposé abondamment de ce dernier dissolvant. En traitant ainsi toute la masse, M. Büchner a obtenu des 10 livres de noix de galle plus de 700 grammes d'acide gallique. L'alcool laisse un résidu insoluble, qui consiste en *acide ellagique;* on peut redissoudre cet acide dans une dissolution faible de potasse, et le déplacer ensuite par l'addition d'un acide. Mais si le contact de

la lessive alcaline est prolongé, l'acide ellagique n'est plus précipité par les acides. Quant à la non cristallisation de l'acide gallique enlevé par l'eau à la masse fermentée, M. Büchner l'attribue à la présence d'une très-petite quantité d'acide ellagique, qui rendrait l'acide gallique incristallisable. L'aspect émulsif et laiteux de la liqueur serait précisément dû à l'acide ellagique tenu en suspension.

Acide gallique.

L'acide gallique cristallisé a perdu, à 120 degrés, 9,25 d'eau pour 100. L'acide anhydre se décompose à 210° et se transforme en acide pyrogallique; au-dessus de 210° l'acide maintenu en fusion devient brunâtre; par le refroidissement, il se prend en une masse cristalline qui consiste surtout en acide gallique non altéré; mais qui a acquis la propriété de précipiter une solution aqueuse de gélatine.

M. Büchner n'ajoute, d'ailleurs, aucun fait essentiel à ceux déjà signalés par M. Pelouze. L'acide gallique hydraté se représente par :

$$C^7H^3O^5, HO.$$

Cet équivalent d'eau s'enlève à 100 degrés; mais 2 équivalents d'eau peuvent encore être éliminés, par la combinaison, avec les bases, de sorte qu'il convient de disposer les éléments de l'acide de la manière suivante :

$$C^7HO^3, 2HO, HO.$$

Acide gallique et potasse.

Lorsqu'on traite l'acide gallique par la potasse, quelles que soient d'ailleurs les précautions qu'on y apporte, le mélange se colore toujours en noir; une partie de l'acide est décomposée. On ne réussit à obtenir un produit pur qu'autant que le gallate de potasse est précipité au moment même de sa formation. C'est ce qui arrive lorsqu'on opère avec une dissolution alcoolique des deux réactifs. La seule précaution à prendre est d'éviter d'employer un excès de potasse; car alors on obtiendrait une décomposition comme avec les dissolutions aqueuses. On opère alors de la manière suivante :

La dissolution alcoolique de potasse est versée goutte à goutte dans la dissolution d'acide gallique : il se forme aussitôt un précipité blanc

qui se redissout d'abord; on continue d'ajouter lentement la dissolution alcaline jusqu'à ce qu'il se forme à la surface de la liqueur des veines verdâtres qui ne disparaissent pas par l'agitation; alors le gallate de potasse se dépose sous forme de flocons blancs. On le jette sur un filtre, on le lave à l'alcool jusqu'à ce que tout l'acide gallique libre soit enlevé, et on le dessèche à une douce chaleur. Ainsi préparé, le gallate de potasse est entièrement blanc et cristallin; pulvérisé, il donne une poudre tendre et peu cohérente. Exposé à l'air pendant un temps prolongé, il se couvre d'une teinte légèrement verdâtre, mais qui n'influe pas sur sa composition. Il se dissout facilement dans l'eau et forme un liquide brunâtre qui, s'il est concentré, dépose, par une addition d'alcool absolu, de petites aiguilles cristallines colorées en brun. Sa dissolution aqueuse présente une réaction et une saveur fortement acides. Traitée par l'acide chlorhydrique et chauffée, elle dépose, après le refroidissement, l'acide gallique sous forme cristalline, avec toutes les propriétés qui lui sont propres.

Le moindre excès de dissolution alcoolique de potasse, dans ce mode de préparation du gallate de potasse, opère aussitôt une coloration intense du liquide en brun; cette coloration se communique instantanément au sel qui se dépose, et il prend, au bout d'un certain temps, un aspect résineux et visqueux. Le gallate de potasse, chauffé à 100 degrés, ne perd rien de son poids et ne contient, par conséquent, pas d'eau de cristallisation.

La composition du gallate de potasse, ainsi obtenu, se représente par :

$$3(C^7HO^3, 2HO), KO.$$

C'est un trigallate de potasse analogue au triiodate, dans lequel se trouvent combinés 3 équivalents d'acide gallique, constitués suivant son deuxième état d'hydratation.

M. Büchner n'a rien négligé pour s'assurer de la conservation parfaite de l'acide gallique dans cette combinaison; il en a retiré du gallate de plomb dont l'analyse n'a laissé aucun doute; il a observé que le même sel prend naissance lorsqu'on fait agir une lessive alcaline sur le tanin.

Acide gallique et soude.

Le gallate de soude s'obtient de la même manière que celui de potasse; il faut employer une solution alcoolique et éviter avec soin un excès d'alcali.

Le précipité qui se forme se redissout d'abord, puis reste permanent. Lavé à l'alcool, qui sépare l'acide gallique en excès, le composé donne une poudre blanche cristalline se dissolvant avec une grande facilité dans l'eau, et formant un liquide coloré en brun, lequel prend, au contact de l'air, une couleur verdâtre. Si l'on se procure une dissolution aussi concentrée que possible de ce sel dans l'eau, au moyen de la chaleur, on obtient par le refroidissement un sel cristallisé en petites aiguilles plates; mais si la solution est trop étendue, on accélère la formation des cristaux par l'addition d'une petite quantité d'alcool.

Quand les matières employées pour la préparation de ce sel sont tout à fait pures, il doit avoir une couleur jaune d'or semblable à la couleur et à l'éclat du bisulfure d'étain; la présence d'une petite quantité de fer lui communique une teinte verdâtre. Après l'avoir extrait de la solution mère, on le lave encore une fois à l'alcool et on le dessèche. Pulvérisé, il donne une poudre entièrement blanche et inaltérable à l'air.

La composition de ce sel se représente par :

$$C^7HO^3, 2HO + C^7HO^3, HO, NaO + 6HO.$$

6 équivalents d'eau sont chassés par la chaleur. C'est en réalité un bigallate correspondant à l'acide gallique hydraté dans lequel la soude a éliminé 1 équivalent d'eau.

Acide gallique et ammoniaque.

L'ammoniaque colore moins rapidement l'acide gallique que la potasse et la soude; on obtient un gallate pur en employant les mêmes précautions que pour les alcalis précédents. M. Büchner opère de la manière suivante :

Il fait arriver un courant de gaz ammoniac sec au sein d'une dissolution concentrée d'acide gallique dans l'alcool absolu. Le sel ne se forme que lorsque le liquide est près d'être saturé. Alors il se dépose sous forme de poudre cristalline blanche. L'introduction de l'ammoniaque peut avoir lieu en excès. L'emploi de l'alcool absolu, pour la dissolution de l'acide gallique, est nécessaire, parce que la présence d'une petite quantité d'eau amènerait, avec l'ammoniaque en excès, les mêmes modifications que dans les dissolutions aqueuses. Il faut

avoir soin de laver le sel avec de l'alcool, pour enlever l'excès d'ammoniaque avant de le dissoudre dans l'eau. Si l'on ne prenait pas cette précaution, l'ammoniaque libre opérerait dans l'eau une décomposition, et le liquide se colorerait en vert. Il faut en outre que la dissolution soit le plus concentrée possible. On verse ensuite un peu d'eau sur le sel, on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus la moindre trace d'ammoniaque; par le refroidissement, le gallate d'ammoniaque cristallise en petites aiguilles fines, légèrement colorées en brun, adhérentes entre elles et couvrant la surface du liquide d'une croûte légère.

Le gallate d'ammoniaque a pour formule :

$$C^7HO^3, 2HO, HO + C^7HO^3, 2HO, AzH^3, HO.$$

Ce sel ne perd rien à 100 degrés. C'est un bigallate dans lequel 2 équivalents complets d'acide gallique perdent un seul équivalent d'eau en se combinant avec AzH^3,HO.

Suivant Robiquet, on obtient un gallate acide d'ammoniaque d'une autre composition en saturant à moitié, par l'ammoniaque, l'acide gallique cristallisé. Ce sel renfermerait 3 équivalents d'eau de moins que le précédent. Il figure exactement un bigallate dans lequel 1 équivalent d'acide gallique reste bihydraté, tandis que l'autre équivalent se combinant avec AzH^3,HO, perd les 3 équivalents d'eau qui peuvent être éliminés.

Gallate de baryte.

Voici comment on procède à la préparation du gallate de baryte pur, et d'une composition constante :

Dans une dissolution concentrée et bouillante d'acide gallique, on verse du carbonate de baryte récemment précipité, tant que dure l'effervescence. La plus grande partie du carbonate se décompose, et entre en combinaison avec l'acide gallique; une certaine quantité du gallate de baryte reste mêlée avec le carbonate de baryte indécomposé; on étend d'eau la dissolution, et on chauffe jusqu'à l'ébullition pendant quelques minutes; on parvient ainsi à dissoudre le gallate de baryte non dissous. Après la filtration, le liquide est légèrement coloré en jaune; on le fait bouillir avec précaution. Alors on voit apparaître de petites aiguilles fines qui

se déposent sur les parois du vase, et qui, peu à peu, forment une croûte mince à la surface du liquide; cette croûte tombe au fond; elle est remplacée par une autre qui tombe à son tour, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la matière devienne solide. Si l'on interrompt l'action de la chaleur, et si on enlève les cristaux déjà formés, il ne s'en forme plus en laissant refroidir et reposer la liqueur. Cette formation n'a donc lieu qu'en proportion de l'eau évaporée. Par l'évaporation spontanée à l'air, ou à l'aide de l'acide sulfurique, on obtient une efflorescence, mais pas de cristaux nettement figurés. Plus l'évaporation est prompte, plus les cristaux sont purs et blancs. Après les avoir séparés de la dissolution mère, on les lave à l'alcool et on les dessèche promptement. Ils possèdent une teinte légèrement brunâtre qui n'existe qu'à leur surface; pulvérisés ils donnent une poudre blanche à peine colorée. Préparés ainsi, ils exigent, pour être dissous dans l'eau, une plus grande quantité de ce liquide qu'ils n'en exigeaient avant l'action de la chaleur. Chauffés avec l'eau et l'acide hydrochlorique, ils se dissolvent sur-le-champ, et l'acide gallique cristallise, par le refroidissement, sans avoir subi d'altération. Les cristaux ont, à l'œil nu, l'aspect de petites lames cristallines qui, vues au miscroscope, se composent de plusieurs cristaux distincts avec des faces qui paraissent appartenir au système hexaédrique. Ils sont insolubles dans l'alcool. Chauffés à 100 degrés, ils ne perdent rien de leur poids.

Le gallate de baryte se représente par :

$$2(C^7HO^3, 2HO, HO) + BaO.$$

Gallate de strontiane.

La préparation du gallate de strontiane cristallisé se fait de la même manière que celle du gallate de baryte. On verse dans une dissolution bouillante d'acide gallique le carbonate de strontiane récemment précipité; on en verse tant que l'effervescence se manifeste; on étend alors la dissolution, afin de dissoudre le gallate de strontiane qui se trouve mêlé au carbonate; on maintient l'ébullition pendant quelques minutes, et l'on filtre à chaud; la dissolution est légèrement colorée en jaune; il se sépare, par l'évaporation, des cristaux sous forme de petites aiguilles, qui couvrent la surface du liquide et qui tombent au fond; la formation de ces cristaux se fait

plus lentement que celle des cristaux de gallate de baryte ; ils sont plus solubles dans l'eau que ces derniers. Après l'évaporation du liquide, on lave les cristaux avec de l'eau, à plusieurs reprises, on les chauffe avec de l'alcool, afin d'enlever tout l'acide gallique en excès, et on les dessèche sur du papier à filtrer. Ils sont inaltérables à l'air, et exigent pour être redissous une plus grande quantité d'eau qu'auparavant ; ils sont presque entièrement blancs lorsque l'évaporation du liquide a été accélérée; pulvérisés, ils donnent une poudre blanche; ils sont insolubles dans l'alcool ; leur dissolution aqueuse rougit le papier de tournesol.

Le gallate de strontiane s'exprime par :

$$2(C^7HO^3, 2HO, HO) + SrO, HO.$$

C'est la strontiane monohydrique qui se combine à 2 équivalents intacts d'acide gallique.

Gallate de chaux.

La préparation du gallate de chaux a lieu absolument de la même manière que celle des gallates de baryte et de strontiane. Les phénomènes qu'elle présente sont en général les mêmes.

Le gallate de chaux a exactement la même composition que celui de baryte :

$$2(C^7HO^3, 2HO, HO) + CaO.$$

Gallates de magnésie.

L'acide gallique se combine à la magnésie avec une grande facilité ; l'affinité de la magnésie est même telle, qu'elle enlève complétement l'acide gallique à une solution, et le chloride de fer ne peut plus en déceler une trace ; le gallate de magnésie est insoluble, mais il se dissout dans l'acide gallique libre.

La composition du gallate de magnésie dépend du mode de préparation de ce sel. Selon le procédé employé, on obtient un sel basique ou un sel neutre.

Gallate basique de magnésie. — Du carbonate de magnésie, récemment précipité, fut introduit peu à peu dans une dissolution bouillante d'acide gallique. Le liquide filtré présentait encore une réaction faiblement acide. Néanmoins le précipité blanc cristallin, primitivement formé, fut encore traité par une dissolution bouillante d'acide gallique. Le gallate magnésien était un peu jaune;

traité par les acides, il ne laissait dégager aucune trace d'acide carbonique.

La composition, qui se représente d'une manière brute par :

$$6(C^7HO^3, 2HO) + 7(MgO, HO),$$

peut très-bien se dédoubler en gallate mixte renfermant :

$$2(C^7HO^3, 2HO, HO), MgO, HO + 4(C^7HO^3, 2HO, HO), 2(3MgO),$$

c'est-à-dire 1 équivalent de bigallate de magnésie monohydrique combiné à 2 équivalents de bigallate de magnésie triatomique.

En évaporant la liqueur acide dans laquelle le sel précédent a pris naissance, et en traitant le produit par l'alcool, on obtient une poudre blanche légère peu soluble dans l'eau et qui renferme :

$$C^7HO^3, 2HO, HO + MgO, HO.$$

Le même sel s'obtient en traitant une dissolution bouillante d'acétate de magnésie par l'acide gallique.

En introduisant de la magnésie calcinée dans une solution bouillante d'acide gallique qu'on maintient en excès, il se forme un autre gallate magnésien dont la formule brute

$$3(C^7HO^3, 2HO) + 4(MgO, HO),$$

peut très-bien se traduire par :

$$C^7HO^3, 2HO, HO + MgO, HO + 2(C^7HO^3, 2HO, HO) + 3MgO.$$

Si l'acide gallique n'est pas en grand excès, il se forme une combinaison différente qui renferme :

$$2(C^7HO^3, 2HO, HO) + 3(MgO), HO.$$

M. Büchner indique un autre gallate de magnésie qui se formerait en mélangeant deux solutions concentrées, l'une d'acétate de magnésie, l'autre d'acide gallique ; il contiendrait :

$$C^7HO^3, 2HO, HO + MgO.$$

Gallate de protoxyde de manganèse. — Il se prépare en mélangeant des solutions concentrées d'acétate de manganèse et d'acide

gallique. Il est blanc au moment où il se précipite, mais il se colore rapidement en brun. Le sel, desséché à 100 degrés, a pour formule brute :

$$6(C^7HO^3, 2HO) + 7MnO + 4HO,$$

qu'il faudrait disposer comme le sel de magnésie analogue :

$$2(C^7HO^3, 2HO), MnO + 4(C^7HO^3, 2HO, HO), 2(3MnO),$$

combinaison de 1 équivalent de bigallate de manganèse monoatomique avec 2 équivalents de bigallate triatomique.

Gallate de nickel. — Il a été obtenu en introduisant de l'hydrate d'oxyde de nickel dans une solution bouillante d'acide gallique. C'est une poudre pesante d'un brun verdâtre et grasse au toucher, qui offre le même mode de constitution que l'un des gallates de magnésie examiné précédemment :

$$3(C^7HO^3, 2HO) + 4(NiO, HO);$$

cette formule se décompose en :

$$C^7HO^3, 2HO, HO + NiO, HO + 2(C^7HO^3, 2HO, HO) + 3NiO.$$

L'oxyde de nickel, aussi bien que la magnésie, peut enlever tout l'acide gallique à une dissolution aqueuse.

Gallate de cobalt. — Lorsqu'on ajoute de l'acide gallique à une dissolution bouillante d'acétate de cobalt, il se forme, par la concentration, un précipité cramoisi en poudre légère, qui, lavé et desséché à 100 degrés, renferme :

$$C^7HO^3, 2HO, HO + CoO, HO.$$

Ce sel s'altère sensiblement lorsque la température est longtemps maintenue à 100 degrés.

On peut obtenir un gallate basique de cobalt en introduisant peu à peu de l'hydrate d'oxyde dans une dissolution bouillante d'acide gallique, qu'on a soin de ne pas saturer complétement.

Le sel ainsi obtenu est coloré en brun sombre; il renferme :

$$3(C^7HO^3, 2HO) + 5CoO + HO,$$

ce qui s'exprime très-bien par :

$$2(C^7HO^3, 2HO, CoO) + C^7HO^3, 2HO, HO, 3CoO.$$

Gallate de zinc.—L'acide gallique et l'oxyde de zinc donnent un composé insoluble dans l'eau et l'alcool, qu'on peut obtenir, soit par double décomposition, en mêlant un gallate de potasse, de soude ou d'ammoniaque, avec un sel de zinc soluble, soit en traitant une dissolution d'acétate de zinc par l'acide gallique libre.

Le sel, analysé par M. Büchner, a été préparé de la manière suivante : une dissolution d'acide gallique a été versée dans une dissolution d'acétate d'oxyde de zinc, en ayant soin que la liqueur filtrée pût être encore précipitée par l'acide gallique, et qu'il restât par conséquent de l'acétate de zinc en excès. Il se dépose d'abord un précipité blanc considérable, qui prend un aspect cristallin quand on le laisse séjourner dans la liqueur ; sa couleur devient un peu grise, après avoir été lavé et desséché à 100 degrés. Ce sel, qui ne contient pas d'acide acétique, renferme :

$$C^7HO^3 + 2ZnO + HO.$$

En doublant cette formule, sans aucune analogie avec les constitutions salines ordinaires, on a :

$$C^7HO^3, ZnO + C^7HO^3, 2HO, 3ZnO.$$

Dans le premier terme de cette disposition l'acide gallique a perdu, toute l'eau qui peut lui être enlevée; dans le second terme, l'acide gallique reste bihydraté.

Gallate de protoxyde d'étain. — C'est un sel de même composition que celui de zinc.

Dans une dissolution de protochlorure d'étain, neutre autant que possible, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité qui apparaît soit permanent : on filtre, puis on ajoute de l'acide gallique en solution concentrée, de manière à ne pas précipiter tout le protoxyde d'étain. On obtient ainsi un sel fin, cristallin, qui desséché à 100 degrés, contient :

$$C^7HO^3 + 2SnO + HO ;$$

cette formule se traduit, comme dans le cas précédent, par :

$$C^7HO^3, SnO + C^7HO^3, 2HO, 3SnO.$$

Acide gallique et oxyde de plomb. — L'acide gallique produit, avec l'oxyde de plomb, plusieurs sels dont la formation et la composition dépendent, soit de leur mode de préparation, soit de la température à laquelle ils sont desséchés.

Gallate basique de plomb. — Ce composé, déjà analysé par M. Liebig, a fourni des résultats semblables à M. Büchner.

On le prépare en versant, dans une dissolution bouillante d'acétate de plomb, une solution d'acide gallique; il se forme, en présence de l'acétate de plomb en excès, un précipité blanc floconneux, qui, par l'action de la chaleur, devient jaune et cristallin.

L'analyse indique, dans ce sel :

$$C^7HO^3, 2PbO ;$$

en doublant, on a :

$$C^7HO^3, PbO + C^7HO^3, 3PbO.$$

C'est un gallate mixte, formé d'oxydes de plomb monoatomique et triatomique, avec lesquels l'acide a perdu toute l'eau que la combinaison est susceptible d'éliminer.

Gallate acide de plomb. — Ce sel se forme lorsqu'on met en contact l'acétate de plomb avec une solution aqueuse chaude d'acide gallique; en employant cette dernière en excès, on obtient un précipité blanc, qui se transforme peu à peu, dans la liqueur, en une poudre brillante cristalline. A 100 degrés, il perd 1 équivalent d'eau. A la loupe, les cristaux sont brillants et transparents.

La formule brute de ce sel donne :

$$2C^7HO^3, 2PbO, 3HO ;$$

en doublant, on a :

$$2(C^7HO^3), PbO + 2(C^7HO^3, 2HO, HO), 3PbO.$$

Lorsqu'on chauffe, la perte d'eau porte sans doute sur le gallate triatomique, dont l'acide renferme toute son eau d'hydratation intacte. A 100 degrés, il se fait une nouvelle perte d'eau; on a ainsi successivement, dans les formules brutes :

$$2C^7HO^3, 2PbO, 3HO,$$
$$2C^7HO^3, 2PbO, 2HO \text{ à } 100^\circ$$
$$2C^7HO^3, 2PbO, HO \text{ à } 150^\circ.$$

Si l'on traite une solution d'acide gallique avec l'acétate de plomb en excès, et qu'on chauffe, la liqueur filtrée après la précipitation ne contient plus d'acide gallique, ce dont on s'assure au moyen du perchlorure de fer; il faut en conclure que dans ces conditions l'acide acétique, mis en liberté par l'acide gallique, n'a rien dissous du gallate de plomb précipité. Mais si l'acide gallique était en excès, une partie du gallate serait dissoute à la faveur de l'acide acétique.

Acide gallique et oxyde d'antimoine. — L'acide gallique et l'oxyde d'antimoine forment un composé insoluble dans l'eau. Si l'on traite une dissolution de gallate de potasse, de soude ou d'ammoniaque, ou seulement l'acide gallique libre par le tartre stibié, il se produit un précipité blanc, peu cristallin. Le sel analysé a été préparé en versant une solution d'acide gallique dans une solution de tartre stibié. Le précipité blanc obtenu après le lavage et la dessiccation est inaltérable à l'air et à 100 degrés; chauffé avec l'acide chlorhydrique, il fournit l'acide gallique avec toutes ses propriétés. L'analyse donne, pour la composition de ce sel :

$$5(C^7HO^3), 2Sb^2O^3, 7HO = 3(C^7HO^3), Sb^2O^3 + 2(C^7HO^3, 2HO, HO), Sb^2O^3, HO.$$

L'oxyde d'antimoine peut-il être hydraté, ou bien faudrait-il retrancher 1 équivalent d'eau à la formule de M. Büchner? On ne pourrait résoudre cette question qu'en la discutant à part d'une manière tout expérimentale.

Acide gallique et alumine : $5C^7H^3O^5 + 4Al^2O^3 + 8HO$. — Si l'on porte dans une dissolution bouillante d'acide gallique de l'hydrate d'alumine fraîchement précipité, il ne s'en dissout qu'une petite partie; en continuant d'en ajouter jusqu'à ce que la réaction acide ne se manifeste plus, la liqueur filtrée ne donne pas trace d'acide gallique par le perchlorure de fer; l'alumine pure peut donc être employée aussi bien que la magnésie pour enlever à une liqueur l'acide gallique qu'elle contient. Si l'on traite une solution d'alumine par une solution d'acide gallique, on obtient, de 40 à 50 degrés, un précipité blanc, volumineux, d'une consistance pulpeuse. Ce précipité desséché donne une poudre blanche et volumineuse, retenant avec fixité une certaine quantité d'eau, qu'elle ne peut perdre que par une dessiccation continue pendant une semaine à la température de 100 à 120 degrés. Le composé desséché seulement sur l'acide sulfurique, a été analysé, afin de connaître le rapport de la base et

de l'acide; il a donné la composition précédemment indiquée, qui peut se traduire par :

$$2(C^7HO^3, 2HO, HO, Al^2O^3) + 3(C^7HO^3, 2HO, HO) + 2Al^2O^3 + 3HO.$$

Oxyde de fer et acide gallique. — L'acide gallique donne une teinte bleue foncée aux sels ferriques; en chauffant, il y a décoloration, dégagement d'acide carbonique, et le peroxyde de fer passe à l'état de protoxyde. La réduction n'atteint néanmoins que la moitié de l'oxyde.

Acide gallique et oxyde de chrome. — Ce composé ne paraît pas exister. Si l'on soumet à la chaleur une dissolution d'alun de chrome ou de sulfate de chrome avec une solution d'un gallate alcalin, il ne se manifeste aucune réaction. On n'obtient pas davantage le gallate d'oxyde de chrome, en mettant en contact l'hydrate d'oxyde de chrome avec une solution bouillante d'acide gallique.

Tanin. Acide tannique.

La formule assignée au tanin depuis les analyses de MM. Berzelius et Pelouze, est

$$C^{18}H^9O^{12}.$$

M. Liebig a fait observer que l'hydrogène se trouve ainsi évalué un peu trop haut, et que 8 équivalents d'hydrogène s'accordent mieux avec les résultats analytiques. Le tanin se représente alors par :

$$C^{18}H^8O^{12}.$$

Dans sa combinaison avec l'oxyde de plomb, il perdrait 3 équivalents d'eau, de sorte qu'on serait porté à admettre la disposition suivante dans les éléments du tanin :

$$C^{18}H^5O^9, 3HO.$$

C'est la formule de M. Liebig que M. Büchner a adoptée dans ses différentes formules des composés tanniques.

Acide tannique et potasse. — Si l'on traite une dissolution concentrée d'acide tannique par une solution de potasse, en ayant soin de ne pas neutraliser complétement la première, on voit apparaître un précipité blanc floconneux qui devient peu à peu gris, et enfin

vert et cristallin; si, au contraire, on verse la solution alcaline en excès, le précipité se redissout et colore le liquide en rouge.

Le carbonate de potasse donne de même, avec l'acide gallique, un précipité blanc qui se dissout avec une couleur verte dans la potasse en excès, et se dépose peu à peu de la dissolution en poudre d'un vert sale.

M. Büchner a préparé le tannate de potasse comme le gallate, en versant une solution alcoolique de potasse dans une dissolution alcoolique d'acide tannique, jusqu'à ce qu'il commence à se former des veines rouges à la surface du liquide. Il apparaît sous forme de légers flocons blancs cristallins qu'on lave à l'alcool pour enlever le tanin en excès. Les deux solutions ne doivent pas être très-concentrées, sans cela le sel renfermerait une matière résineuse d'un rouge brun, laquelle se forme instantanément lorsqu'on verse dans l'alcali la dissolution alcoolique d'acide tannique.

Le tannate de potasse ainsi préparé se présente immédiatement après le lavage à l'alcool sous forme de poudre blanche et cristalline; desséché à une douce chaleur, il donne une matière poreuse, d'aspect terreux, qui se dissout facilement dans l'eau et la colore en vert. La dissolution aqueuse, faite à chaud et concentrée autant que possible, ne donne pas de cristaux par le refroidissement; mais traitée par l'alcool, elle se précipite en partie sous forme de poudre cristalline colorée en vert. Si l'on soumet cette dissolution aqueuse à une douce chaleur, il se dépose peu à peu une matière brune, visqueuse.

L'analyse a donné pour la composition du sel :

$$2(C^{18}H^{8}O^{12}) + C^{18}H^{8}O^{12}, 2KO.$$

Acide tannique et soude. — La manière d'agir d'une dissolution concentrée de tanin avec la soude caustique ou carbonatée, est en général la même qu'avec la potasse. Une dissolution d'acide tannique, traitée par un excès de carbonate de soude, donne au commencement un liquide jaunâtre, lequel, après avoir séjourné à l'air, dépose un précipité jaune vert, un peu cristallin.

Pour obtenir un tannate de soude à l'état de pureté et d'une composition constante, M. Büchner a employé le même procédé que pour la préparation du tannate de potasse. Les précautions à prendre sont les mêmes. Les dissolutions alcooliques d'acide tannique et de

soude caustique ne doivent pas être trop concentrées, et l'alcool doit être à 80 pour 100. Si les dissolutions étaient trop concentrées, et si l'on employait de l'alcool absolu, on obtiendrait une matière brune, visqueuse, mêlée avec le sel ; mais on pourrait l'enlever si elle venait à se former, par l'addition d'un peu d'eau.

Le tannate de soude ainsi obtenu se représente par :

$$C^{18}H^{8}O^{12} + 4(C^{18}H^{7}O^{11}, NaO).$$

Acide tannique et ammoniaque. — La préparation du tannate d'ammoniaque a lieu de la même manière que celle du gallate d'ammoniaque, en dirigeant le gaz ammoniac à travers une dissolution d'acide tannique dans l'alcool absolu; après la saturation de l'acide, le tannate se dépose sous forme de flocons fins et blancs ; si la concentration a été trop grande, on obtient une matière blanche et résineuse qui se laisse pulvériser ; desséchée, soit au moyen du papier, soit à l'aide de l'acide sulfurique, cette matière résineuse se colore légèrement en brun et peut se dissoudre facilement dans l'eau. L'analyse a donné :

$$C^{18}H^{8}O^{12} + C^{18}H^{5}O^{9}, AzH^{3}, HO.$$

Acide tannique et baryte. — Si l'on traite par l'eau de baryte une solution d'acide tannique, il se forme un précipité blanc qui se redissout dans l'acide tannique en excès, mais qui persiste dans l'eau de baryte en excès ; après avoir séjourné à l'air, il prend une teinte verte qui, pendant le lavage, pénètre la masse entière. C'est aussi ce qui arrive quand on approche autant que possible du point de saturation de l'acide, et qu'on évite l'excès de baryte. Si l'on traite un tannate alcalin par le chlorure de baryum, il se forme un précipité blanc abondant qui, desséché à l'air, n'éprouve aucune altération. Si l'on introduit dans une dissolution bouillante d'acide tannique du carbonate de baryte récemment précipité, il se manifeste une effervescence, et la liqueur filtrée est colorée légèrement en brun ; évaporée et concentrée autant que possible, elle ne laisse rien déposer ; mais, après le refroidissement, il se produit une poudre blanche en petite quantité. La dissolution concentrée est précipitée par l'alcool. Si l'on soumet à l'action de la chaleur une dissolution d'acétate de baryte, avec une dissolution concentrée d'acide tannique, la liqueur évaporée, même jusqu'à consistance sirupeuse, ne donne aucune réaction.

Lorsqu'on mélange le chlorure de baryum et le tannate de soude, il se forme un précipité blanc floconneux qui n'est presque pas soluble dans l'eau. Après un lavage prolongé, le sel prend une couleur rougeâtre ; desséché, il donne une poudre fine, légère et un peu rouge.

L'analyse conduit à la formule :

$$4(C^{18}H^{8}O^{12}) + 3BaO.$$

Si l'on introduit dans une dissolution bouillante d'acide tannique du carbonate de baryte récemment précipité, jusqu'à ce que l'effervescence cesse, on obtient après la filtration un liquide légèrement coloré en brun qui contient une assez grande quantité d'acide libre. Évaporé autant que possible, il ne laisse rien déposer, mais après le refroidissement il abandonne une petite quantité de flocons blancs. La liqueur concentrée par l'évaporation et traitée par l'alcool absolu donne en grande quantité une poudre blanche et légère, qui lavée à plusieurs reprises pour écarter l'acide tannique en excès, et desséchée, prenait une teinte brune.

L'analyse s'accorde avec la formule :

$$3(C^{18}H^{8}O^{12}) + 4BaO.$$

Quant au tannate de plomb, M. Büchner s'est contenté de rappeler la formule qui avait été fournie par M. Liebig :

$$C^{18}H^{5}O^{9} + 3PbO.$$

M. Büchner termine son Mémoire par l'examen des produits qui prennent naissance, lorsqu'on expose à l'air une solution de tanin dans un excès de lessive potassique. La liqueur se colore en jaune, puis en rouge de plus en plus foncé, jusqu'à ce qu'elle devienne rouge de sang. Si l'on précipite cette liqueur par l'acétate de plomb au moment où elle présente la coloration la plus intense, on obtient un précipité rouge brique qui, traité par l'acide acétique, perd de l'acide carbonique avec effervescence et laisse un produit coloré en carmin.

Une partie du tanin reste intacte.

Quant au produit rouge, il consiste en un composé plombique qui se représente par :

$$C^{15}H^{5}O^{11}, 3PbO.$$

C'est la composition du tannate de plomb, moins 3 équivalents de carbone, et plus 2 équivalents d'oxygène.

Si la potasse agit sur l'acide tannique à la température de l'ébullition, on obtient un composé noir qui forme, avec l'oxyde de plomb, une combinaison représentée par :

$$C^{14}H^{4}O^{7}, 2PbO.$$

L'auteur donne les indications suivantes sur la manière dont il a procédé :

Il a introduit, dans une dissolution bouillante de potasse à 1,27 de densité, de l'acide tannique jusqu'à cessation de l'effervescence ; l'ébullition a été continuée avec excès d'alcali jusqu'à ce qu'une petite portion du liquide, prise pour essai et saturée par l'acide acétique, demeurât claire après le refroidissement et ne laissât plus déposer de cristaux d'acide gallique ; de temps en temps on a remis de l'eau pour remplacer celle qui s'était évaporée ; on ajoutait de nouveau une petite quantité de potasse, et on saturait par l'acide acétique ; on obtenait alors un fort dégagement d'acide carbonique. Le liquide, saturé par l'acide acétique, fut desséché au bain-marie, et le résidu noirâtre, qui est une combinaison de la potasse et du composé noir, fut traité par l'alcool ordinaire afin d'enlever l'acétate de potasse et l'acide gallique encore indécomposé, puis dissous dans l'eau ; la solution filtrée fut traitée par l'acide acétique libre et par l'acétate de plomb en excès. On obtient un précipité brun noir, qui, desséché, donne une poudre fine dont l'analyse a été précédemment indiquée.

Le Mémoire de M. Büchner, exécuté avec un soin minutieux, n'augmente pas seulement nos connaissances sur les composés galliques et tanniques, il fournit d'utiles documents pour l'histoire générale des acides. L'acide gallique confirme de la manière la plus remarquable l'existence de plusieurs états d'hydratation dans un même acide, et leur conservation jusque dans les composés salins qu'ils forment. Il est bien difficile d'y voir un remplacement numérique de l'eau par les oxydes métalliques.

Quant aux composés fournis par le tanin, ils montrent la réserve qu'il faut apporter dans les conclusions générales qu'on serait tenté d'appliquer au mode de combinaison des substances organiques. Le tanin, d'une constitution chimique tout exceptionnelle, introduit sans doute dans ses combinaisons avec les bases un jeu de compo-

sition que M. Büchner n'a certainement pas eu la prétention de fixer par ses analyses, mais dont il a fait entrevoir la variété.

299. — Sur l'acide bézoardique; par MM. Woehler et Merklein (*Société royale des Sciences de Gœttingue*, 24 juin 1845, n° 610, p. 320).

Les concrétions connues sous le nom de bézoards, se partagent en trois groupes lorsqu'on les envisage sous le rapport de leur composition chimique : 1° bézoards de phosphate de chaux et de phosphate ammoniaco-magnésien; 2° bézoards d'acide lithofellique; 3° bézoards d'acide bézoardique.

Ce sont ces derniers que MM. Woehler et Merklein ont étudié; ils proviennent, aussi bien que les bézoards des deux premiers groupes, de concrétions anormales qui prennent naissance au sein d'organes vivants.

Les bézoards d'acide bézoardique viennent d'Orient; M. Lipowitz a constaté la nature acide des principes qu'ils renferment. Ils se présentent, la plupart du temps, sous la forme d'un œuf ou d'un rein; leur couleur est d'un vert olive foncé ou brun, et parfois marbré; leur surface est presque toujours lisse et comme polie; ils sont cassants et présentent, à l'intérieur, une structure par couches concentriques, conchoïdes, la plupart du temps avec des points de solution mats et colorés un peu différemment. Leur cassure transverse offre une structure cristalline mal définie. A l'intérieur, tous les bézoards examinés renfermaient une substance étrangère, qui s'y trouvait libre, et avait évidemment servi comme noyau de dépôt ou de précipitation. Dans quelques cas, cette substance consistait en écorce triturée, et, dans l'un d'eux, c'était le fruit d'une légumineuse. Ces bézoards avaient une odeur faible et agréable de musc ou d'ambre, qui se manifestait principalement en les dissolvant dans la potasse. Leur volume variait depuis celui d'un haricot jusqu'à celui d'un œuf de poule.

Les bézoards d'acide bézoardique ressemblent un peu à ceux d'acide lithofellique, mais ils se distinguent aisément en ce qu'un fragment de concrétion lithofellique fond facilement lorsqu'on le chauffe, tandis que l'acide bézoardique n'est pas fusible, mais se carbonise et se recouvre de cristaux délicats, brillants et jaunes.

Pour extraire l'acide, on dissout la masse du bézoard finement pulvérisée, en évitant l'accès de l'air, dans une solution médiocrement concentrée de potasse; on fait passer dans la solution jaune

safran foncé un courant d'acide carbonique lavé, qui précipite l'acide bézoardique sous la forme d'un sel potassique très-peu soluble et neutre. C'est en partant de ce sel, purifié par des cristallisations réitérées, qu'on sépare l'acide bézoardique à l'aide de l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide bézoardique pur est une poudre jaune pâle légère. Sous le microscope, on reconnaît qu'il consiste en prismes brillants et translucides. Quand il n'est pas parfaitement pur, il est plus ou moins coloré en brun verdâtre. Il est insipide, quoiqu'il ne soit pas complétement insoluble dans l'eau. A une haute température, il se décompose sans se fondre; une partie se dissipe sous forme de vapeur, et, de même que pour l'indigo, se dépose sur la masse charbonnée en cristaux déliés d'un jaune de soufre. Il est insoluble dans l'éther; l'alcool le dissout un peu, en se colorant en jaune pâle. La solution a une faible réaction acide. Quand on verse de l'acide sulfurique concentré sur de l'acide bézoardique, celui-ci abandonne de l'eau, passe au jaune citron, et se dissout complétement à une douce chaleur, en prenant une couleur jaune; on le précipite par l'eau sans altération. Si on laisse cette dissolution attirer l'humidité de l'air, l'acide bézoardique s'en sépare lentement, en prismes oblongs presque incolores.

L'acide bézoardique cristallisé renferme 2 équivalents, ou 10,64 pour 100 d'eau, qu'il perd déjà à 100 degrés, mais qu'il reprend avec lenteur à l'air, tant qu'il n'a pas été chauffé au delà de 120 degrés.

L'acide bézoardique, séché à 200 degrés, contient :

$$C^{14}H^{3}O^{8}.$$

1 équivalent d'eau est éliminé par sa combinaison avec les bases, de sorte qu'on peut disposer les éléments de l'acide cristallisé de la manière suivante :

$$C^{14}H^{2}O^{7}, HO, 2HO.$$

Le sel de potasse contient :

$$C^{14}H^{2}O^{7}, KO.$$

M. Th. Taylor avait déjà soupçonné que l'acide bézoardique est le même que l'acide ellagique découvert par M. Chevreul. Les

expériences de MM. Woehler et Merklein établissent l'identité de composition et de propriétés; mais l'acide ellagique n'est point un isomère de l'acide gallique. Il s'en rapproche beaucoup, mais il contient plus d'oxygène que l'acide gallique, dont il paraît dériver par oxydation, ainsi qu'on peut le voir en rapprochant les deux formules :

Acide gallique (formule doublée).. $C^{14}H^{2}O^{6}$, 2HO, 4HO.
Acide bézoardique..... $C^{14}H^{2}O^{7}$, HO, 2HO.

Ce rapport de composition élémentaire explique la formation de l'acide ellagique aux dépens d'une solution aqueuse de noix de galle longtemps abandonnée à elle-même. On comprend très-bien aussi que certains animaux puissent produire de l'acide ellagique ou bézoardique à la suite d'une alimentation qui leur fournirait du tanin ou de l'acide gallique.

L'acide bézoardique forme des sels à divers degrés de saturation, et même, avec les alcalis, des sels qui renferment plus de 1 atome de base. On n'a pas pu obtenir un sel d'argent, attendu que cet acide est détruit par l'oxyde d'argent. Les auteurs ont étudié les sels suivants :

Sel de potasse. — L'acide se dissout avec une coloration jaune intense dans la potasse caustique. Quand on sature cette dissolution avec de l'acide carbonique, l'acide se précipite. Les auteurs admettent qu'il renferme 1 équivalent de potasse et 1 équivalent d'acide bézoardique. Après la dessiccation, il forme une masse molle, légère et papyracée, qui, sous le microscope, apparaît sous la forme d'un enlacement de prismes oblongs, translucides, parfois disposés en éventail. A l'état pur, il a une couleur jaune pâle, mais, la plupart du temps, on ne l'obtient que jaune verdâtre, ou gris verdâtre pâle. Il est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude, qui se colore en vert, et dont il se dépose, longtemps avant le refroidissement, en flocons cristallins ; quand on le chauffe, il se décompose et brûle sans fournir de produits odorants.

On obtient un second sel potassique, très-aisément soluble dans l'eau qu'il colore en jaune foncé et qui s'altère rapidement, lorsqu'on verse une solution d'hydrate de potasse dans l'alcool sur de l'acide bézoardique ou sur le sel neutre. Ce nouveau sel est une poudre jaune citron foncé, qui, sous le microscope, consiste en prismes jaunes, translucides. Exposé à l'air, il passe promptement au vert

noirâtre, et, au bout de quelque temps, on trouve qu'il s'est transformé, en grande partie, en sel neutre et en carbonate de potasse. Sa composition est :

$$2C^{14}H^{2}O^{7} + 3KO.$$

Sel de soude. — La soude forme, avec l'acide, des sels correspondants et très-semblables à ceux de potasse. Le sel neutre est une poudre cristalline d'un jaune intense; le sel basique cristallise en masse compacte, finement rayonnée, jaune citron ; il est très-soluble et aussi instable que celui de potasse.

Sel d'ammoniaque. — L'acide bézoardique n'est pas soluble dans l'ammoniaque, dont il s'empare néanmoins. Le sel neutre se précipite en vert olive clair quand on mélange la solution du sel de potasse avec une dissolution d'ammoniaque. Le même sel s'obtient aussi lorsqu'on soumet à un courant d'ammoniaque gazeuse l'acide cristallisé et non déshydraté. D'un autre côté, il se forme un sel acide lorsqu'on amène un courant de gaz ammoniac sec sur l'acide bézoardique déshydraté; il passe au jaune vif avec un fort dégagement de chaleur.

Sel de baryte. — L'acide bézoardique traité par l'eau de baryte se colore aussitôt en jaune citron foncé sans se dissoudre. Le sel ainsi formé $2C^{14}H^{2}O^{7} + 3BaO$ est insoluble dans l'eau chaude. Exposé à l'air, il passe au vert brun foncé et dégage de l'acide carbonique.

Acide glaucomélanique. — Si on dissout de l'acide bézoardique dans une lessive de potasse de force moyenne, et qu'on expose la dissolution jaune foncé qu'on obtient au contact de l'air, elle prend aussitôt une couleur rouge, parfois rouge de sang, qui s'éclaircit cependant au bout de peu de temps, tandis que l'on observe à la surface de la liqueur la formation de petits cristaux noirs qui vont continuellement en augmentant, se précipitent au fond, mais dont la quantité reste toujours peu abondante. Cette substance est le *glaucomélanate de potasse.* On filtre, on lave à plusieurs reprises, d'abord avec une dissolution de potasse étendue, puis avec de l'eau. Le glaucomélanate de potasse est une poussière cristalline, brillante, de couleur noire, virant au bleu. Sous un grossissement de 200 fois, on voit qu'il consiste en prismes minces et larges, d'un bleu noirâtre par transparence. Il se dissout un peu dans l'eau froide qu'il colore en pourpre foncé. Dans l'eau chaude, il est très-solu-

ble, mais se décompose entièrement, de façon que sa dissolution ne renferme plus par le refroidissement que du bézoardate de potasse.

Le sel noir se dissout dans une dissolution de potasse chaude et concentrée en la colorant en vert émeraude foncé, couleur qui passe promptement au jaune foncé; quand on le chauffe, il abandonne de l'eau et se charbonne sans donner la moindre trace de produits empyreumatiques. Si on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique, il s'en sépare de l'acide bézoardique jaune et pur. Exposé aux vapeurs d'acide azotique, il passe bientôt au rouge pourpre, réaction que présente aussi l'acide bézoardique.

Le sel noir renferme 4 équivalents ou 17,53 pour 100 d'eau de cristallisation, dont il commence à se débarrasser dans le vide à la température ordinaire.

Deux analyses ont donné pour ce sel la composition suivante :

$$C^{12}H^{2}O^{6} + KO.$$

On voit que l'acide bézoardique éprouve des altérations analogues à celles de l'acide gallique.

Du reste, les auteurs de ce travail ne fournissent que comme des indications à consulter ce qui est relatif à l'altération de l'acide bézoardique sous l'influence de la potasse. Lorsque la lessive alcaline est trop ou trop peu concentrée, ils ont vu disparaître l'acide, qui se transformait alors en produit soluble dont la nature n'a pas été déterminée.

Il leur a été impossible d'obtenir directement l'acide bézoardique avec l'acide gallique.

Ils ont encore noté les circonstances suivantes :

L'acide bézoardique pur, mélangé à une dissolution de chlorure de fer et chauffé, passe aussitôt au vert grisâtre foncé et forme enfin une liqueur non translucide noire bleuâtre comme de l'encre. Avec l'acide sulfureux, il prend une consistance gélatineuse, mais redevient fluide et se décolore en abandonnant de l'acide bézoardique jaunâtre nettement cristallisé. Si on chauffe de l'acide bézoardique avec une dissolution de perchlorure de fer dans l'alcool, il se transforme en une masse boursouflée d'un bleu aussi intense que le bleu de Prusse.

300. — Recherches sur les acides gras volatils de l'huile de coco ; par M. Fehling (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 399).

Outre la glycérine et l'acide coccinique décrit par M. Bromeis (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXV, p. 277), l'huile ou beurre de coco donne encore, par la saponification, des acides volatils qui lui communiquent son odeur caractéristique.

Ces acides, examinés par M. Fehling, sont au nombre de deux ; ils sont identiques à ceux du beurre de la vache : ce sont les acides caprylique et caproïque que M. Lerch a soumis récemment à une nouvelle étude (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 355).

Voici les détails que M. Fehling communique sur la préparation et les propriétés de ces deux acides volatils :

Pour saponifier l'huile de coco, il faut employer une solution de soude assez concentrée, au moins d'une densité de 1,12. Le savon est décomposé par l'acide sulfurique et le tout soumis à la distillation. On neutralise par la baryte le produit de la distillation, et l'on évapore : la solution fournit d'abord des cristaux de caprylate de baryte et plus tard du caproate de baryte. Ces deux sels, purifiés par des cristallisations répétées et décomposés par l'acide sulfurique étendu, servent à préparer les acides caprylique et caproïque.

Acide caprylique. — Cet acide est solide au-dessous de 12 degrés, il fond à 14 ou 15 degrés ; son odeur rappelle celle de l'acide sébacique ; il bout à 236 degrés, ce point finit par s'élever jusqu'à 240 degrés ; 100 parties d'eau bouillante n'en dissolvent que 0,25 ; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité à l'état liquide est de 0,911 à 20 degrés : à l'état de vapeur, elle est de 5,31 à 270 degrés.

L'acide caprylique a pour formule

$$C^{16}H^{15}O^{3} + HO.$$

Le caprylate de baryte $C^{16}H^{15}O^{3}$, BaO, est blanc, très-volumineux, insoluble dans l'alcool et l'éther. 100 parties d'eau en dissolvent 0,79 à 10 degrés et 2 parties à 100°.

L'éther caprylique $C^{16}H^{5}O^{3}$, $C^{4}H^{5}O$, s'obtient facilement en chauffant un mélange de 1 partie d'acide caprylique, 1 partie d'alcool et $\frac{1}{2}$ partie d'acide sulfurique. Cet éther est incolore, fluide,

d'une odeur agréable ; il bout à 124 degrés ; sa densité à l'état liquide est de 0,8738 à 15 degrés, et de 6,10 pour la vapeur à 246 degrés.

Le caprylate de méthylène $C^{16}H^{15}O^3$, C^2H^3O, est liquide, d'une odeur aromatique ; sa densité à l'état liquide est de 0,882 ; à l'état de vapeur, elle est de 5,48 à 224 degrés.

L'acide caproïque $C^{12}H^{11}O^3 + HO$ est un liquide d'une odeur désagréable. Sa densité est de 0,931 à 15 degrés. Il bout à 202 degrés, mais le point d'ébullition s'élève successivement jusqu'à 209 degrés. L'acide se colore déjà vers 150 degrés; la densité de sa vapeur = 4,26.

Caproate de baryte $C^{12}H^{11}O^3$, BaO. — Ce sel est blanc, très-soluble dans l'eau bouillante.

L'éther caproïque se prépare comme l'éther caprylique ; il est liquide, sa densité à l'état liquide est de 0,882 à 18 degrés. Il bout à 166 degrés, la densité de sa vapeur = 4,965.

Le caproate de méthylène bout à 150 degrés ; sa densité est de 0,8977 à 18 degrés à l'état liquide, et de 4,49 à l'état de vapeur.

Ces résultats confirment et complètent ceux qui ont été obtenus par M. Lerch.

301. — Sur les acides volatils du fromage ; par MM. Iljenko et N. Laskowski (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 78).

50 livres de fromage fort de Limbourg furent coupées en petits fragments et distillées avec de l'eau pure. Le mélange était de temps en temps agité et on y ajoutait de nouvelles quantités d'eau. Les produits de distillation, fortement ammoniacaux, un peu troubles, furent conservés dans des flacons bien bouchés. On continua le traitement tant qu'il y eut dans les eaux distillées l'odeur caractéristique du fromage.

Les produits de distillation furent additionnés d'acide sulfurique étendu, jusqu'à saturation, et soumis de nouveau à la distillation. Le liquide qui passait avait une réaction sensiblement acide. Enfin ce liquide fut neutralisé par la baryte et évaporé avec précaution ; il se séparait, par le refroidissement, des cristaux. Après leur séparation, les eaux mères furent traitées par l'acide sulfurique étendu, et distillées après l'élimination du sulfate de baryte. Le liquide obtenu et sur lequel nageaient des gouttelettes huileuses, prossédait une odeur marquée d'*acide valérianique*. Le produit de distillation acide fut de nouveau saturé par l'eau de baryte et évaporé à siccité. Le sel de

baryte ainsi obtenu formait une masse gommeuse incristallisable. Ce sel, desséché à 100 degrés, pesait quelques grammes; une partie fut employée à la préparation du sel d'argent; une autre fut distillée avec de l'acide phosphorique; on obtenait ainsi un acide limpide nageant à la surface de l'eau comme une huile, sensiblement soluble et doué d'une forte odeur d'acide valérianique. Le sel d'argent avait pour composition :

$$C^{10}H^{9}O^{3}, AgO;$$

ce qui représente exactement du valérianate d'argent.

L'acide retiré du sel de baryte par la distillation avec l'acide phosphorique, avait toutes les propriétés de l'acide valérianique. Les nombres fournis par son analyse conduisent à la formule :

$$C^{10}H^{12}O^{6} = C^{10}H^{9}O^{3}, 3HO.$$

C'était donc l'*acide valérianique trihydraté.*

Le fromage, resté dans la cornue après la première distillation, fut saponifié par la potasse, et le savon décomposé par l'acide sulfurique fut distillé avec de l'eau pure.

Le produit de la distillation était traité, comme précédemment, par la baryte; on y constata une nouvelle quantité d'acide valérianique et de l'acide *caproïque* combiné avec la baryte.

Le caproate de baryte s'est trouvé, à l'analyse, composé de :

$$C^{12}H^{11}O^{3}, BaO.$$

Le sel de baryte resté dans la liqueur, après la séparation du caproate, cristallisait difficilement. Il fut décomposé par l'acide phosphorique, et on obtint, par la distillation, un acide concentré, limpide et incolore. Cet acide était mêlé d'un peu d'acide valérianique. Il fut partagé en deux parties; l'une fut neutralisée par la soude, l'autre fut mêlée avec l'acide ainsi saturé, et le mélange acide soumis à la distillation. Le liquide, recueilli dans le récipient, servit à préparer le sel d'argent. Ce dernier consistait en butyrate d'argent :

$$C^{8}H^{7}O^{3}, AgO.$$

La masse saline provenant de la saturation par la baryte et qui resta insoluble après avoir été bouillie avec 7 parties d'eau, contenait un mélange de deux sels, le *caprinate* et le *caprilate de baryte.* Ces acides furent séparés par la méthode de M. Lerch.

Le caprinate contient :

$$C^{20}H^{19}O^{3}, BaO,$$

et le caprylate :

$$C^{16}H^{15}O^{3}, BaO.$$

Les parties non volatiles du fromage, traitées successivement par l'alcool et par l'éther bouillants, ont donné : 1° de l'*acroléine*, 2° de la *margarine*, 3° de l'*acide margarique*, 4° de la *caséine*. La nature de ces différents principes a été constatée par l'analyse.

Les éléments inorganiques n'ont pas été analysés. Les auteurs se sont bornés à signaler qualitativement les matières suivantes : chaux, magnésie, soude, potasse, fer, acide phosphorique, acide sulfurique et chlore.

302. — Sur le beurre de Bog ; par M. Luck (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 125).

Cette matière, qui se trouve dans les tourbières de l'Irlande, est très-légère, blanchâtre, d'une faible odeur, particulière ; elle se dissout dans l'alcool en y laissant quelques impuretés de mélanges accidentels. La solution se prend par l'évaporation en une bouillie d'aiguilles fines et a une réaction acide. Cette substance cristallisée fond à 51 degrés. Chauffée, elle exhale une légère odeur d'acroléine. Sa composition en centième se représente par

	I.	II.
Carbone	73,78	73,89
Hydrogène	12,50	12,37

Avec une lessive de potasse, elle forme un magma savonneux, qui fut traité par le sel marin. Le savon de soude, décomposé par l'acide tartrique, donna un acide fusible à 54°, et qui se prenait à 51° en une masse cristalline. La relation des éléments en carbone et hydrogène s'exprime par

Carbone	75,57
Hydrogène	12,47

Les sels n'ont pas offert une composition constante. Néanmoins, le rapprochement des diverses analyses exécutées par M. Luck conduit à attribuer au composé acide la formule

$$C^{33}H^{33}O^{4}.$$

La combinaison tend à abandonner 1 équivalent d'eau.

303. — Sur les matières grasses contenues dans les pichurines ; par M. B. Sthamer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 390).

Bonastre avait déjà signalé dans les fèves de *Pichurine* (*Fabæ pichurim majores*) une matière grasse analogue à la stéarine. M. Sthamer s'est assuré que cette matière grasse est identique à la laurostéarine étudiée par M. Marfson.

On extrait la matière grasse des pichurines en épuisant les fèves écrasées par de l'alcool froid et concentré. Au moyen d'une évaporation convenable, la matière butyreuse se sépare à la surface du liquide, tandis qu'il se dépose une couche résineuse d'un rouge brun. La matière grasse fortement colorée est reprise par l'alcool, et la solution alcoolique traitée par le noir animal est évaporée à siccité sur un bain d'eau ; la masse présente par le refroidissement l'aspect d'une matière brune, butyreuse, nullement cristalline ; on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau qui enlève la majeure partie de la matière colorante ; il se volatilise avec les vapeurs d'eau une huile essentielle qui se concrète en lamelles par le refroidissement : c'est le *camphre des pichurines*.

Les fèves épuisées par l'alcool froid sont alors traitées à plusieurs reprises par l'alcool bouillant de 0,81 et exprimées entre des plaques chaudes. La liqueur alcoolique laisse déposer aussitôt une grande quantité d'une graisse faiblement jaunâtre, solide, que l'on dissout dans un mélange d'alcool et d'éther ; la graisse des pichurines se dépose parfaitement pure et sous forme d'aiguilles d'un blanc éclatant, souvent groupées en étoiles.

Cette matière grasse fond à 45 ou 46 degrés et se concrète à 23 degrés en une masse qui présente à la loupe une texture radiée. Elle fournit, par la saponification, de la glycérine et un acide particulier identique à l'acide laurostéarique.

La matière grasse des pichurines se représente en effet par :

$$C^{27}H^{25}O^{4}. \qquad C^{27}H^{25}O^{4} = \begin{cases} C^{24}H^{23}O^{3} \text{ acide laurostéarique.} \\ C^{3}H^{2}O \text{ glycérine (1).} \end{cases}$$

(1) L'auteur représente la glycérine par une formule différente de celle que M. Pelouze lui a primitivement assignée et qu'il a confirmée dans ces derniers temps. (Voir ci-après, page 545.)

L'acide gras des pichurines se dissout aisément dans l'éther et l'alcool concentré, mais il n'y cristallise pas; pour l'obtenir sous cette forme, il faut employer de l'alcool affaibli et bouillant. Cette solution fournit des aiguilles soyeuses, groupées en aigrettes, et possède une réaction franchement acide. Il fond à 43°, et se prend par le refroidissement en une masse cassante presque transparente.

L'analyse conduit à la formule $C^{24}H^{23}O^3$, HO pour l'acide libre.

Le *sel d'argent* se représente par $C^{24}H^{23}O^3$, AgO.

On obtient ce sel en décomposant le sel de soude par une solution de nitrate d'argent neutre; il se présente sous forme d'une poudre blanche, soluble dans l'ammoniaque et qui rougit à la lumière.

L'acide laurostéarique des pichurines forme avec le carbonate de soude une gelée blanche, opaque, qui refuse de cristalliser et se dessèche en une poudre blanche. Ce sel est soluble dans l'alcool et dans l'eau.

L'acide gras des pichurines ne diffère donc pas de l'acide laurostéarique, seulement M. Marfson n'a pu faire cristalliser son acide dans l'alcool affaibli.

304. — Sur l'huile du madia sativa; par M. Luck (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 124).

Cette huile fut saponifiée par la potasse. Le produit décomposé par le sel marin fournit un savon de soude blanc, compacte; celui-ci, traité par l'acide tartrique, ne donne à la distillation aucun produit volatil. Quant à l'acide gras fixe, il est soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en aiguilles fines. Comme l'alcool y adhère fortement, on reprend l'acide par la potasse et on le précipite par l'acide hydrochlorique. Cet acide gras est fusible de 54 à 55 degrés; il se prend à 52 degrés en une masse cristalline feuilletée.

La composition du sel d'argent se représente par

$$C^{32}H^{30}O^3 + AgO.$$

305. — Note sur la formation de l'acide butyrique par l'action de l'acide nitrique sur les graisses; par M. Amédée Caillot (*Revue scientifique et industrielle*, t. XX, p. 387).

En étudiant l'action des agents d'oxydation sur les matières grasses, M. Caillot a observé une production assez abondante d'acide butyrique.

On peut l'obtenir facilement en traitant la stéarine par l'acide nitrique, ajouté en petites quantités à la fois, et en arrêtant la réaction lorsque l'acide margarique, qui se forme en premier lieu, a complétement disparu.

On obtient alors une liqueur acide, qui surnage une matière huileuse abondante. On décante l'eau mère acide, on lave à plusieurs reprises la matière huileuse avec de l'eau tiède, et on distille les eaux de lavage réunies à l'eau mère acide. Le résidu de cette distillation fournit de l'acide subérique.

Le liquide distillé contient un mélange d'acides butyrique et formique, et un peu d'acide nitrique, si la distillation a été poussée trop loin. En neutralisant le liquide distillé par la chaux, évaporant et lavant le butyrate de chaux par l'eau bouillante, on l'obtient très-pur. Il fournit, par les acides minéraux, une couche huileuse incolore, présentant tous les caractères de l'acide butyrique.

306. — Sur l'aldéhyde œnanthylique ; par M. Bussy (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 84).

MM. Lecanu et Bussy ont signalé, dans un travail déjà ancien, les principales circonstances de la distillation de l'huile de ricin ; ils ont fait remarquer que, vers 270 degrés, l'huile se partage assez nettement en deux parties ; l'une, qui constitue le résidu, est incolore, spongieuse, d'une consistance semblable à celle de la mie du pain mollet ; elle reste dans la panse de la cornue ; l'autre partie, volatile, passe dans le récipient ; elle consiste en eau, en acides élaïodique et ricinique, elle contient un peu d'acroléine, et enfin une matière aromatique volatile, qui fut primitivement désignée sous le nom d'huile essentielle. C'est ce dernier produit qui vient d'être étudié de nouveau par M. Bussy.

Il a procédé de la manière suivante : l'huile de ricin ayant été distillée, la partie huileuse non miscible à l'eau, que M. Bussy appelle œnanthol, a été séparée du liquide aqueux et distillée avec cinq ou six fois son volume d'eau pure ; la même opération a été renouvelée une seconde fois, on la répète même jusqu'à ce qu'il ne reste plus aucun résidu huileux non volatil avec l'eau.

Le produit obtenu est alors neutralisé avec une faible dissolution de baryte ; après l'avoir séparé ainsi de l'acide qu'il pouvait contenir, il est décanté ; on le soumet à l'action de la chaleur, dans une cornue, en ne recueillant le liquide que lorsque le point d'ébullition s'éta-

blit d'une manière régulière entre 155 et 158 degrés ; on élimine ainsi l'eau et une petite quantité d'acroléine. On ne peut employer d'acide phosphorique anhydre pour dessécher l'œnanthol, attendu qu'il est noirci et profondément altéré par son contact avec cet acide ; mais le chlorure de calcium, mis en contact avec lui, enlève l'eau sans que le produit retienne une quantité appréciable de chlorure.

L'œnanthol est incolore, très-fluide, réfractant fortement la lumière ; sa densité, à 7 degrés, est de 0,8271 ; il possède une odeur aromatique forte, pénétrante, mais qui n'est pas désagréable ; sa saveur est sucrée, puis âcre et persistante ; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. L'eau n'en dissout qu'une très-faible quantité, mais assez cependant pour contracter l'odeur forte qui est propre à ce produit.

Lorsqu'il est privé d'eau, il bout entre 155 et 158 degrés ; toutefois, sur la fin de l'opération, la température s'élève, la liqueur se colore et prend une réaction acide ; cet effet a lieu lors même que la distillation s'opère à l'abri de l'air, dans un courant de gaz acide carbonique. L'analyse de l'œnanthol conduit à la composition :

$$C^{14}H^{14}O^{2}.$$

Ce produit serait, comme on le voit, un isomère de la butyrone.

La densité de vapeur de l'œnanthol, calculée d'après cette formule, serait 4,00192.

L'expérience, répétée un grand nombre de fois et à des températures variées, a donné constamment une densité plus forte, ce qui paraît dépendre d'une altération qu'éprouve l'œnanthol de la part de la chaleur, et de sa grande affinité pour l'oxygène.

L'œnanthol se combine à l'eau et forme un hydrate parfaitement cristallisé, dont la composition est représentée par :

$$C^{14}H^{14}O^{2}, HO.$$

Au contact de l'air, l'œnanthol absorbe l'oxygène et passe à l'état d'acide œnanthylique.

Son acidification est tellement prompte, qu'il suffit de le transvaser d'un flacon dans un autre pour que cet effet ait lieu.

Met-œnanthol (meta-aldéhyde œnanthylique). — Ce produit est une modification isomérique de l'œnanthol, obtenu par l'action à

froid de l'acide nitrique sur l'œnanthol. Le met-œnanthol est solide à la température de 10 à 12 degrés et au-dessous, non acide, inodore, cristallisable.

Lorsqu'il a été exposé pendant quelque temps à une température supérieure à 15 ou 20 degrés, il perd la propriété de se solidifier, mais il la reprend par une longue exposition à un froid modéré.

Les agents d'oxydation opèrent facilement, et souvent avec une vive réaction, la transformation de l'œnanthol en acide œnanthylique. Il s'enflamme au contact de l'acide chromique.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide nitrique étendu d'eau, il est décomposé ; l'œnanthol passe à l'état d'acide œnanthylique ; celui-ci est accompagné d'une huile essentielle non acide, à odeur de cannelle de Chine.

Il réduit le nitrate d'argent à la manière de l'aldéhyde et de l'alcool, dans les mêmes circonstances. Les vases dans lesquels se fait l'opération se trouvent argentés.

L'analyse des sels de baryte et d'argent obtenus avec l'acide œnanthylique montre que cet acide est identique avec celui que M. Tilley a obtenu en faisant agir l'acide nitrique sur l'huile de ricin, et doit être représenté par :

$$C^{14}H^{14}O^{4}.$$

La combinaison avec les bases se fait avec élimination de 1 équivalent d'eau.

La potasse et les alcalis en dissolution étendue n'attaquent pas sensiblement l'œnanthol; concentrés, ils l'altèrent, lui enlèvent son odeur, et le transforment en une matière grasse, visqueuse, plus ou moins colorée, suivant l'énergie de la réaction.

Chauffé avec dix fois son poids de chaux potassée dans un appareil propre à recueillir les gaz, l'œnanthol donne lieu à un dégagement de gaz hydrogène et à la formation d'une certaine quantité d'acide œnanthylique, qui reste combiné à la potasse. Toutefois, la proportion d'acide œnanthylique qui se produit est très-minime comparativement à la quantité d'œnanthol employé; il se produit simultanément une matière résineuse plus ou moins carbonée, suivant la température.

307. — Recherches sur la glycérine; par M. J. Pelouze (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 718).

M. Pelouze s'est proposé surtout dans ce travail de constater d'an-

ciens résultats sur la composition de la glycérine et de plusieurs produits qui en dérivent.

De la glycérine parfaitement incolore et laissant une proportion de cendre trop faible pour être appréciée, a été desséchée dans une étuve à huile de 120 à 130 degrés. Sa combustion par l'oxyde de cuivre a conduit à la représenter très-exactement par :

$$C^6H^7O^5, HO.$$

Cette composition ne diffère en rien de celle qui a été trouvée par M. Pelouze il y a dix ans.

L'analyse du sulfoglycérate de chaux a confirmé également ses premiers résultats sur la constitution des sulfoglycérates.

1 gramme de sulfoglycérate de chaux desséché à 120 degrés a fourni, par sa conversion en sulfate, un résidu qui s'accorde avec la formule :

$$2SO^3, C^6H^7O^5, CaO.$$

Voici maintenant quelques faits nouveaux signalés par M. Pelouze.

Lorsqu'on mêle ensemble la glycérine et l'acide phosphorique solide (anhydre ou hydraté), la température du mélange s'élève rapidement au delà de 100 degrés, pourvu que l'on opère sur une trentaine de grammes de matière.

Le mélange contient une proportion considérable d'une nouvelle substance que l'auteur appelle *acide phosphoglycérique ;* après l'avoir étendu d'eau, on le neutralise par du carbonate de baryte et en dernier lieu par de l'eau de baryte. La liqueur contient une grande quantité de cette base à l'état de phosphoglycérate ; le précipité est formé de phosphate de baryte. La liqueur, précipitée exactement par l'acide sulfurique, fournit l'acide phosphoglycérique. Cet acide s'unit aux diverses bases et forme avec elles des sels presque tous solubles dans l'eau, et insolubles ou fort peu solubles dans l'alcool. Semblable à beaucoup d'autres acides, il ne peut être concentré que jusqu'à un certain degré, au delà duquel il se décompose même à froid.

Il forme, avec la chaux et la baryte, des sels que l'alcool précipite à l'état de pureté.

Celui de chaux est très-peu soluble à 100 degrés, très-soluble, au contraire, à froid, de telle sorte qu'il se dépose presque entièrement

de sa dissolution aqueuse lorsqu'on porte celle-ci à l'ébullition ; il se comporte à cet égard comme le phosphovinate de baryte. Le phosphoglycérate de chaux, chauffé à 160 ou 170 degrés, ne s'altère pas, il conserve sa blancheur et sa solubilité.

Desséché à cette température et calciné dans une capsule de platine, en ayant soin de brûler les dernières traces de charbon par l'acide nitrique pur, il laisse un résidu de phosphate de chaux,

$$PhO^5, 2CaO.$$

La combustion par le chromate de plomb a fourni des nombres qui s'accordent très-bien avec la formule

$$PhO^5, C^6H^7O^5, 2CaO.$$

Le phosphoglycérate de baryte, desséché à 150 degrés, a conduit au même résultat analytique :

$$PhO^5, C^6H^7O^5, 2BaO.$$

Le phosphoglycérate de plomb ne diffère pas, quant à sa composition, des deux sels précédents.

M. Pelouze signale l'existence de l'acide phosphoglycérique dans le jaune d'œuf ; cette dernière découverte appartient à M. Gobley, qui a fait connaître en outre, sur la composition du jaune d'œuf, plusieurs faits intéressants que nous indiquerons plus loin.

308. — Recherches sur les diverses espèces de cire ; par M. J. B. Lewy (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIII, p. 438).

Les substances qu'on désigne sous le nom de cire ont une double origine : les unes sont fournies par les abeilles et par d'autres insectes de la même famille ; les autres se trouvent ordinairement à la surface des feuilles, des fruits et des tiges, sous forme de poussière. Les cires donnent aux parties végétales qu'elles recouvrent un aspect glauque, et semblent, jusqu'à un certain point, les rendre imperméables à l'eau.

M. B. Lewy s'est proposé de soumettre à l'analyse chimique les différentes espèces de cire jusqu'ici connues. Ce travail servira certainement de base aux recherches qui seront désormais entreprises sur cet ordre de substances intéressantes.

L'auteur de ce travail avait antérieurement annoncé la transformation de la cire en acide stéarique par l'action de la potasse caustique. MM. Warington et Francis étaient arrivés à des résultats différents. Cette dissidence paraît tenir à la manière d'opérer.

MM. Warington et Francis avaient traité la cire par une dissolution ordinaire de potasse caustique; ils avaient ainsi obtenu un savon très-dur, difficilement soluble dans l'eau, et qui, décomposé par les acides, donnait la cire à peu près inaltérée : résultat déjà signalé par M. Berzelius. Les mêmes chimistes avaient fait tomber goutte à goutte de la potasse en fusion dans de la cire fondue; par ce procédé ils avaient eu un faible dégagement de gaz, et toute la matière s'était prise en une masse gélatineuse d'une couleur jaune, qui était presque entièrement soluble dans une grande quantité d'eau. La substance cireuse déplacée ensuite de cette combinaison, avait offert une composition très-différente de celle qui appartenait à l'acide stéarique; ils y avaient constaté les proportions suivantes :

Carbone	79,21
Hydrogène	13,70
Oxygène	7,09

M. Lewy s'est placé dans des conditions différentes.

Il assure d'abord que la cire se transforme complétement en un savon soluble, lorsqu'on la traite par une lessive très-concentrée de potasse.

Il obtient ensuite la conversion de la cire en acide stéarique, en mélangeant la cire avec la chaux potassique. Le mélange aussi intime que possible est introduit dans un petit ballon muni d'un tube pour recueillir les gaz, et le ballon étant plongé dans un bain métallique, on le chauffe entre 220 et 230 degrés centigrades. L'hydrogène se dégage; on purifie l'acide extrait du savon ainsi formé; on trouve que cet acide est blanc, cristallisé, fusible à 70 degrés et identique de composition avec l'acide stéarique.

Dans le courant de son travail, M. Lewy s'est sagement abstenu de construire des formules douteuses, sans aucune relation certaine avec les produits de composition plus ou moins rapprochée. Se bornant à analyser ces substances, il l'a fait avec toute la rigueur possible; il s'est donc contenté de réduire en centièmes les nombres de ses analyses que nous transcrivons ici. C'est à l'étude patiente des

réactions et des produits qu'elles engendrent, qu'il appartient d'établir des rapports sérieux et utiles entre les composés organiques.

Cire des abeilles. — La cire blanchie sur le pré offre une composition un peu différente de la cire non blanchie. La première contient un peu plus d'oxygène, et la seconde un peu plus de carbone, ainsi qu'on en peut juger par les nombres suivants :

	Cire blanchie.		Cire non blanchie.		
	I.	II.	I.	II.	III.
Carbone	79,27	79,20	80,00	80,48	80,20
Hydrogène...	13,22	13,15	13,36	13,36	13,44
Oxygène	7,51	7,65	6,64	6,16	6,36
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La cérine provenant de la cire non blanchie offre des différences analogues lorsqu'on la compare à la cérine obtenue avec la cire blanchie.

La myricine ne varie pas, au contraire, que la cire ait été blanchie ou non : elle fournit toujours les mêmes nombres analytiques que la cire non blanchie. Myricine et cérine offrent dans tous les cas une composition isomérique avec celle de la cire.

Indépendamment de ces deux principes, M. Lewy en signale un troisième, presque liquide, qu'il nomme céroléine. On prépare cette dernière substance en traitant la cire par de l'alcool bouillant ; la céroléine, plus soluble dans l'alcool que les autres principes de la cire, se sépare la dernière par concentration de la liqueur alcoolique.

La céroléine est très-molle ; elle fond à 28°,5 ; elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther froids, et a une réaction acide sur le papier de tournesol. La cire en contient environ 4 à 5 pour cent.

Une analyse a fourni en centièmes :

Carbone	78,74
Hydrogène	12,51
Oxygène.	8,75

Acide cérinique. — En traitant la cérine par la potasse en dissolution, on obtient un savon, et, au moyen de l'acide hydrochlorique, il se sépare un acide gras que M. Lewy appelle cérinique : il est blanc, cristallisable, fusible à 65 degrés, soluble dans l'alcool absolu. L'analyse a fourni les nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.....	79,72	79,81
Hydrogène ...	13,74	13,72
Oxygène	6,54	6,47

Acide myricinique. — Cet acide s'obtient en traitant la myricine par une dissolution de potasse caustique. Il est fusible à 60°,5.

Son analyse donne en centièmes :

	I.	II.
Carbone	77,85	77,71
Hydrogène ...	13,17	13,17
Oxygène	8,98	9,12

Cire de Chine. — On trouve en Chine, dans le commerce, une cire qui offre l'aspect extérieur du blanc de baleine ; elle est cristallisée et d'un blanc éclatant.

Cette substance, d'origine végétale (*Rhus succedaneum*), a son point de fusion à 82°,5. Elle est peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillant ; très-soluble dans le naphte.

Le produit de sa distillation est blanc et diffère de la matière primitive.

La cire de Chine se convertit, par son ébullition dans une lessive de potasse, en savon soluble. Elle se combine de même avec la baryte ; mais il ne paraît pas se former de glycérine, même avec l'oxyde de plomb.

Deux analyses permettent de représenter cette substance par :

	I.	II.
Carbone	80,60	80,71
Hydrogène ...	13,13	13,49
Oxygène	6,27	5,80

Cette composition, très-voisine de celle qui appartient à la cire brute et à la myricine, se représente très-bien, ainsi que le remarque M. Lewy, par :

$$C^{36}H^{36}O^{2}.$$

La cire de Chine, mélangée à la chaux potassique, donne naissance à un acide particulier appelé sinésique par M. Lewy : il fond à 80 degrés. Son analyse se représente en centièmes par :

	I.	II.
Carbone	78,11	78,49
Hydrogène ...	12,99	13,21
Oxygène	8,90	8,30

nombres qui s'accordent avec la formule :

$$C^{36}H^{36}O^{3}.$$

Cire de palmier. — Cette cire se détache de l'épiderme des palmiers : lorsqu'elle a été purifiée, elle est d'un blanc jaunâtre, fusible à 72°. L'analyse de cette substance a donné des résultats identiques avec ceux qui ont été indiqués antérieurement par M. Boussingault.

Carbone	80,73
Hydrogène	13,30
Oxygène	5,97

Ces nombres sont les mêmes que ceux de la cire de Chine; mais cette dernière possède, on l'a vu, un point de fusion plus élevé.

Cire du myrica. — On obtient cette cire en faisant bouillir dans l'eau les baies de plusieurs espèces de *myrica*, entre autres le *myrica cerifera*, arbre très-commun dans la Louisiane et dans les régions tempérées des Indes. M. Boussingault a retiré jusqu'à 25 pour cent de cire des baies du myrica. M. Chevreul l'a saponifiée : il en a retiré de la glycérine et des acides stéarique, margarique et oléique. Cette cire, purifiée, est d'un jaune verdâtre ; elle fond à 47°,5 ; l'analyse a fourni les résultats suivants :

Carbone	74,23
Hydrogène	12,07
Oxygène	13,70

Cire de Carnauba. — Elle provient d'un palmier du Brésil : elle forme une couche mince à la surface des feuilles. Elle est soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther, d'où elle se sépare avec un aspect cristallisé.

Elle fond à 83°,5.

Son analyse a donné les nombres qui suivent :

	I.	II.	III.
Carbone	80,36	80,29	....
Hydrogène	13,07	13,07	13,06
Oxygène	6,57	6,64	....

Ces nombres diffèrent peu de ceux de la cire de Chine et de celle du palmier : le point de fusion est aussi très-rapproché de celui de la cire de Chine.

Cire d'Ocuba. — Elle est fournie par un arbuste de la province du Para et de la Guyane française. L'arbuste donne un fruit de la forme et de la grosseur d'une balle de fusil ; le noyau de ce fruit abandonne de la cire à l'eau bouillante. 16 kilogrammes de fruit fournissent jusqu'à 3 kilogrammes de cire. La cire a une couleur d'un blanc jaunâtre : elle est soluble dans l'alcool bouillant ; fusible à 36°,5.

Sa composition en centièmes se représente par :

	I.	II.
Carbone	73,90	74,09
Hydrogène	11,40	11,30
Oxygène	14,70	14,61

Cire de Bicuhyba. — On en rapporte l'origine au *myristica bicuhyba.*

La cire est d'un blanc jaunâtre ; soluble dans l'alcool bouillant : fusible à 35 degrés.

Son analyse en centièmes donne :

	I.	II.
Carbone	74,37	74,39
Hydrogène	11,10	11,13
Oxygène	14,53	14,48

Cire des cannes à sucre (cérosie). — Cette substance, analysée déjà par M. Dumas, se trouve à la surface de l'écorce des cannes à sucre, principalement dans la variété violette.

D'après M. Avequin, 1 hectare de canne violette peut fournir jusqu'à 100 kilogrammes de cire.

A l'état de pureté, cette cire est blanche, cristallisable, fusible à 82 degrés ; insoluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant.

Les analyses de M. Lewy s'accordent avec les nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.....	81,38	81,57	81,74
Hydrogène....	13,63	13,70	13,64
Oxygène.....	4,99	4,73	4,62

Ces nombres se traduisent par la formule :

$$C^{48}H^{48}O^{2}.$$

Acide cérosique. — La cire des cannes à sucre traitée par la chaux potassique s'attaque, au bain d'alliage, à 250 degrés : de l'hydrogène se dégage et l'on sépare ensuite, du savon qui s'est formé, un acide blanc, cristallisable, peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants, fusible à 93°,5.

Les nombres de son analyse correspondent exactement à :

$$C^{48}H^{48}O^{3}.$$

Cire des Andaquies. — Ce produit est attribué à un insecte habitant de petites ruches qui fournissent chacune de 100 à 250 grammes de cire. Elle est fournie par des Indiens du bord de l'Orénoque et de la rivière des Amazones.

Cette substance fusible à 77 degrés possède une densité de 0,917 à 0°. Son analyse en centièmes donne :

	I.	II.
Carbone	81,65	81,67
Hydrogène....	13,61	13,50
Oxygène	4,74	4,83

Cette cire contient trois principes différents qu'on sépare par des traitements alcooliques, exactement comme lorsqu'il s'agit de séparer dans la cire la cérine, la myricine et la céroléine.

Ces trois substances consistent en :

Cire de palmier....	50	pour cent.
Cérosie	45	—
Matière huileuse...	5	—

La matière huileuse n'a pas été analysée par M. Lewy.

La cire des andaquies se trouve renfermer ainsi la cire du palmier et celle de la canne à sucre.

On peut remarquer que ces cires composent deux séries : les unes renferment de 80 à 81 de carbone ; elles ne sont fusibles qu'à une température élevée toujours supérieure à 70 degrés : les autres renferment une proportion de carbone moindre, 74 pour cent environ, et fondent à une température toujours inférieure à 50 degrés.

309. — Sur un nouveau principe organique, l'idryl; par M. Boedeker (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 100).

Il y a quelques années, en essayant, à Idria, en Illyrie, un nouveau procédé pour l'extraction du mercure, on obtint, comme produit secondaire des minerais bitumineux, une masse noire et molle, mêlée de globules de mercure ; on envoya un échantillon de ce produit, sous le nom de *stupp*, à M. Woehler. Comme ces mêmes minerais contiennent l'*idrialine*, il était à présumer que le stupp aussi devait en contenir ; néanmoins, M. Boedeker, en faisant des essais sur le stupp, vit bientôt qu'il renfermait l'*idryl*, nouveau composé, très-remarquable à cause de son analogie avec l'*idrialine*.

Pour retirer l'idryl du stupp, on soumit ce dernier, à plusieurs reprises, à l'action de l'alcool bouillant, et, après la distillation de l'alcool, la masse molle et brune qui reste, et qui constitue l'idryl encore impur, fut dissoute dans l'acide acétique bouillant ; de cette solution se précipite l'idryl sous forme de cristaux, que l'on purifie entièrement par plusieurs cristallisations répétées dans l'alcool.

L'idryl est un corps floconneux dont la masse éclatante n'est pas tout à fait incolore, mais qui toujours a une légère teinte jaune verdâtre, et se compose de feuillets cristallins très-ténus. Il est presque inodore et insipide. Il fond, à 86 degrés, en un liquide limpide et d'un jaune pâle, et se prend, à 79 degrés, en une masse incolore, opaque, dont les couches sont concentriques rayonnées. Chauffé davantage, il se sublime facilement et complétement sous la forme d'une poussière très-fine et très-légère, composée de feuillets délicats, qui ont un reflet irisé prononcé.

Peu soluble à la température ordinaire dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, l'huile de térébenthine, il se dissout si bien dans ces liquides bouillants, que les solutions saturées se prennent en masse par le refroidissement. Une très-petite quantité d'idryl suffit pour rendre la solution bleuâtre avec des reflets irisés, semblable à une solution acide de sulfate de quinine. Il colore même, à la température ordinaire, l'acide sulfurique concentré en jaune d'or ; à chaud, l'acide sulfurique

dissout l'idryl très-facilement, et donne un liquide jaune verdâtre, qui peut être mêlé à l'eau sans se troubler. Ce n'est qu'en chauffant plus fortement qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Ces solutions ont aussi une teinte bleuâtre. La manière dont se comporte l'idryl avec l'acide sulfurique, et son point de fusion peu élevé, le distinguent de l'idrialine, qui donne une solution d'un bleu très-intense avec l'acide sulfurique, et dont le point de fusion est, en tous cas, au-dessus de 156 degrés. De plus, l'idrialine ne se sublime pas sans se décomposer ; même dans un courant de gaz carbonique, il n'y a qu'une petite quantité qui échappe à la décomposition. L'idryl se distingue encore d'une manière tout aussi tranchée du chrysène, qui a une couleur jaune, ne fond qu'à 230 degrés, et est tout à fait insoluble dans l'alcool.

Les analyses de l'idryl furent faites avec de l'oxyde de cuivre, de manière qu'après avoir été fondu dans une nacelle de platine, il se dirigeât à travers le tube ; l'oxydation fut terminée au moyen d'oxygène pur.

Deux analyses qui s'accordèrent très-bien entre elles, fournirent, pour sa composition :

		Calculé d'après C^3H.
Carbone.....	94,568	94,75
Hydrogène...	5,459	5,25

C^3H représente aussi l'idrialine de M. Dumas, ainsi que le chrysène. M. Boedeker crut qu'il était utile de reprendre l'analyse de l'idrialine.

A cet effet, il prépara l'idrialine d'après le procédé de M. Dumas ; on l'obtient pure par des cristallisations répétées en partie dans l'huile de térébenthine, en partie dans un mélange de cette dernière avec l'alcool, en partie aussi dans l'acétone. Après son expression, elle formait un corps ne contenant pas de mercure, très-éclatant et de couleur perlée.

Les analyses ont conduit à la formule :

$$C^{42}H^{14}O.$$

L'idrialine n'est donc pas un carbure d'hydrogène, elle contient de l'oxygène. Mais le carbure et l'hydrogène y sont contenus dans

la même quantité relative que dans l'idryl ; et si l'on voulait mettre l'idryl en rapport avec l'idrialine, il faudrait l'exprimer par :

$$C^{42}H^{14}.$$

Quelques essais furent faits pour retirer l'idryl de l'idrialine, mais ils ne donnèrent pas de résultats.

Outre l'idryl, le stupp contient un autre corps distinct et cristallisable qui, n'ayant été obtenu qu'en petite quantité, ne put être examiné scrupuleusement. Il se déposait de l'alcool avec lequel on avait fait bouillir le stupp dès que l'alcool se refroidissait, tandis que l'idryl restait encore dissous. Il forme de petits feuillets très-délicats, d'un jaune pâle, beaucoup moins solubles dans l'alcool et l'acide acétique que l'idryl, fusible seulement au-dessus de 100 degrés, mais se volatilisant déjà avant de fondre ; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et chaud : cette solution a une couleur brune rougeâtre.

L'analyse faite sur 0gr,140 de ce corps, donna :

Carbone	93,654
Hydrogène	5,666

310. — Sur la modification moléculaire de l'essence de térébenthine, devenue propre à la dissolution du caoutchouc ; par M. Bouchardat (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1836).

Les modifications moléculaires que le feu fait éprouver à l'essence de térébenthine, et qui la rendent apte à dissoudre facilement le caoutchouc, sont très-sensibles à l'appareil de polarisation de M. Biot. M. Bouchardat, qui a suivi ces modifications, les résume ainsi :

L'essence de térébenthine du commerce dissolvant imparfaitement le caoutchouc, avait un pouvoir moléculaire rotatoire de — 28°,83. Après la distillation à feu nu, ce pouvoir devint — 33°,23, et la faculté dissolvante fut augmentée comme le pouvoir moléculaire rotatoire. Si cette même essence est modifiée par une température plus élevée, en la distillant sur de la brique pilée, sa propriété dissolvante s'accroît encore, mais la modification moléculaire est alors accusée par une diminution considérable dans le pouvoir rotatoire, qui n'est plus que de — 8°,68. En variant les conditions d'exposition à la chaleur,

on obtient, avec la même essence de térébenthine, des modifications moléculaires qui peuvent varier dans toutes les opérations, et qui conduisent à admettre un nombre infini d'états isomériques d'une substance de composition définie.

311. — Sur l'hydrate d'essence de térébenthine ; par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIII, p. 570).

M. Rammelsberg ayant eu l'occasion d'examiner des cristaux qui s'étaient déposés dans un mélange officinal *d'essence de térébenthine, d'esprit de cochléaria et d'esprit de serpolet*, leur a trouvé la composition assignée à l'hydrate d'essence de térébenthine $C^{40}H^{8}$, 3HO.

312. — Sur l'essence contenue dans les feuilles du pinus sylvestris ; par M. Hagen (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIII, p. 574).

En faisant bouillir longtemps les feuilles du pinus sylvestris avec de l'eau, il se forme à la surface de l'eau de condensation une couche d'huile d'un jaune verdâtre ; l'eau contient en outre un peu d'acide formique.

Quant à l'essence, elle est fluide, d'un jaune verdâtre, d'une odeur aromatique agréable qui rappelle l'huile de lavande. Sa densité est de 0,8859 à 12 degrés ; elle est soluble dans l'alcool et l'éther ; elle bout au-dessus de 100 degrés, et fournit d'abord une huile incolore, puis une huile jaune, et laisse un résidu de matière résinoïde.

Distillée avec l'eau, l'huile brute fournit une huile très-fluide, incolore, tandis que la cornue retient une huile verte très-mobile.

L'huile fluide incolore est d'une odeur agréable aromatique, sa densité est de 0,868 à 12 degrés. C'est un isomère de l'essence de térébenthine qui se distingue par son odeur et par l'action de l'acide hydrochlorique, en ne fournissant que très-peu de *camphre artificiel.*

313. — Sur l'asaron ; par M. Schmidt (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIII, p. 221).

En distillant avec de l'eau les racines de l'*asarum Europæum*, on obtient une espèce de camphre, l'*asaron* examiné déjà par MM. Blanchet et Sell.

Les cristaux de l'asaron appartiennent au système klinorhomboé-

drique ; M. Schmidt les décrit avec détails dans sa notice ; on les obtient facilement en abandonnant à l'évaporation lente une dissolution alcoolique d'asaron.

En employant l'alcool bouillant, l'asaron éprouve une transformation moléculaire et passe de l'état cristallisé à l'état amorphe ; dans cet état il est rougeâtre, résineux et a perdu la propriété de pouvoir se sublimer sans décomposition. On lui rend ses propriétés primitives par la distillation avec l'eau ; on obtient dans ce cas des gouttelettes huileuses, qui se concrètent bientôt en petits cristaux presque incolores. L'asaron cristallisé et chauffé à des températures croissantes, de 120 à 210 degrés, fond et reste d'autant plus longtemps à l'état liquide, que la chaleur a été plus forte : ainsi, en le chauffant pendant une demi-heure à 210 degrés, il faut trois jours pour qu'il se solidifie de nouveau et se prenne en masse cristalline.

L'asaron cristallin se dissout facilement dans l'acide nitrique ; la modification amorphe se dissout plus difficilement, il se forme une matière résinoïde rouge incristallisable, et comme produit ultime de la réaction, on obtient dans l'un et dans l'autre cas de l'acide oxalique.

La matière résinoïde rouge est un produit d'oxydation de l'asaron et se forme toutes les fois qu'on fait agir les corps oxydants.

M. Schmidt assigne à l'asaron la formule $C^{20}H^{13}O^{5}$, qui le rapproche d'un côté du camphre des laurinées, auquel il ressemble à l'état cristallisé, et de l'autre côté des résines avec lesquelles il présente beaucoup d'analogie à l'état amorphe.

On peut remarquer en outre que pour une même quantité de carbone, l'hydrogène et l'oxygène forment de part et d'autre une somme numériquement équivalente :

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{13}O^{5} \\ \text{Asaron.} \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} C^{20}H^{16}O^{2} \\ \text{Camphre.} \end{matrix}\right.$$

Les corps oxydants produisent une résine rouge incristallisable. L'asaron, soumis à l'action du chlore, perd de l'hydrogène, qui est remplacé par du chlore, et on obtient un mélange pâteux et verdâtre de plusieurs combinaisons ; en le soumettant à la distillation sèche, on obtient, entre autres produits, une huile verte.

Cette huile, distillée entre 220 et 224 degrés, présente une composition qui correspond à la formule

$$C^{20}H^{11}Cl^{2}O^{5}.$$

314. — Note sur l'essence d'absinthe ; par M. Félix Leblanc (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 379).

L'essence d'absinthe brute est un liquide d'un vert foncé ; elle commence à bouillir à 180°. Le thermomètre reste à peu près stationnaire à 200 ou 205 degrés ; le point d'ébullition s'élève ensuite, la matière s'épaissit et passe de plus en plus colorée, à la distillation. On ne gagne rien à distiller dans un courant de vapeur d'eau ou d'acide carbonique.

On opère assez bien la décoloration et la purification de l'essence en la rectifiant plusieurs fois sur la chaux vive, et en recueillant le produit qui distille entre 200 ou 205 degrés.

Ainsi purifiée, l'essence acquiert un point d'ébullition fixe vers 205°. Sa saveur est brûlante, son odeur pénétrante; elle est plus légère que l'eau. Sa densité est 0,973 à 24 degrés.

Les lessives alcalines ne l'attaquent pas : la chaux potassée par voie sèche paraît l'attaquer profondément. Le produit noircit fortement ; une partie cependant distille inaltérée.

L'acide sulfurique la dissout à froid avec coloration ; il ne paraît pas se faire de combinaison vinique. L'acide nitrique l'attaque avec violence et la convertit en une résine acide incristallisable. L'acide phosphorique anhydre la colore en s'échauffant, et en sépare les éléments de l'eau.

L'analyse conduit à représenter l'essence d'absinthe par $C^{20}H^{16}O^{2}$. C'est par conséquent un isomère du camphre de Bornéo, camphre des laurinées.

L'essence s'altère lorsqu'on veut prendre la densité de sa vapeur ; distillée plusieurs fois sur l'acide phosphorique anhydre et rectifiée à la suite de ce traitement sur du potassium, elle perd les éléments de l'eau et fournit un carbure d'hydrogène qui possède l'odeur du *camphogène*. Il y a en outre identité de composition entre ces deux carbures d'hydrogène.

M. Biot a reconnu que l'essence d'absinthe dévie comme le camphre le plan de polarisation vers la droite, mais le pouvoir rotatoire est notablement différent de celui qui appartient au camphre.

Le pouvoir rotatoire du camphre est de 35°,6 ; l'essence pure distillée de 195 à 205 degrés a produit une déviation dans le même sens de 27°,8.

315. — Sur l'identité chimique de l'essence d'estragon et de l'essence d'anis ; par M. Ch. Gerhardt (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1440).

On sait que l'acide nitrique forme, aux dépens de l'essence d'estragon, des produits identiques avec ceux que fournit le même acide au contact des essences d'anis ou de fenouil. L'analogie peut s'étendre plus loin, et les différents réactifs (par exemple l'acide sulfurique concentré, le chlorure de zinc, le deutochlorure d'étain, le protochlorure d'antimoine) qui impriment aux essences d'anis et de fenouil certaines modifications isomériques, produisent sur l'essence d'estragon des effets semblables.

Lorsqu'on détruit la combinaison de l'essence d'estragon avec les différents réactifs qui viennent d'être indiqués, l'essence se sépare suivant les différentes circonstances :

1° Soit à l'état de caillots floconneux ou résinoïdes, ayant exactement la même composition que l'essence primitive, mais restant solides à 100 degrés et se dédoublant par la volatilisation en deux autres isomères.

2° Soit à l'état d'une matière cristallisable, toujours isomère, mais ne fondant pas à 100 degrés et se sublimant sans décomposition.

3° Soit enfin à l'état d'une huile qui se concrète par le plus grand froid et dont la composition, la densité, le point d'ébullition, etc., se confondent avec ceux de l'essence d'anis et de fenouil.

La transformation de l'essence d'estragon en un isomère solide, permet d'y reconnaître la présence de l'essence de térébenthine ou d'autres essences communes; il suffit pour cela d'étendre une petite quantité d'essence d'estragon sur une assiette, et d'y faire arriver l'acide goutte à goutte en agitant le mélange avec une baguette. La combinaison s'effectue immédiatement avec dégagement de chaleur et coloration de la masse en rouge. Si l'essence est pure, elle se concrète tout entière et l'eau n'en sépare rien de liquide pourvu qu'on n'ait pas employé un excès d'acide sulfurique qui dissoudrait la modification solide.

Acide sulfanétique. — La variété liquide qui prend naissance quand on détruit par la chaleur la combinaison d'essence d'estragon ou d'anis avec le chlorure de zinc, n'est qu'un isomère de l'essence, mais dans cet état elle offre la propriété de se dissoudre dans l'acide sulfurique concentré et de ne plus s'en séparer par l'addition de l'eau.

En saturant la solution aqueuse par le carbonate de baryte on obtient un sel de baryte extrêmement amer. Ce sel a pour formule :

$$C^{20}H^{11}O^{2}, S^{2}O^{5}BaO,$$

comme l'essence primitive a pour formule :

$$C^{20}H^{12}O^{2}.$$

On voit que l'acide sulfanétique s'est formé par l'union de 2 équivalents d'acide sulfurique à 1 équivalent d'essence.

$$C^{20}H^{11}O^{2}, S^{2}O^{5}, HO.$$

1 équivalent d'eau peut s'éliminer par la combinaison aux bases.

Le sulfanétate de baryte ne précipite pas les nitrates d'argent, de plomb ou de chaux ; il communique aux persels de fer une couleur d'encre qui disparaît par l'addition d'une goutte d'ammoniaque, de potasse ou d'acide hydrochlorique.

Ainsi, en résumé, les essences d'anis et d'estragon peuvent fournir des produits identiques sous l'influence du même réactif. Nous rappellerons que l'essence d'estragon naturelle reste liquide bien au-dessous de 0°, tandis que l'essence d'anis se concrète. Les odeurs sont aussi distinctes.

316. — Examen du benjoin ; par M. E. Kopp (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 226).

Le benjoin contient de l'acide benzoïque et trois résines signalées par Unverdorben et analysées par Van der Veiet. M. Berzelius a construit les formules suivantes sur l'analyse de ce dernier chimiste.

Résine β $C^{40}H^{21}O^{9}$
Résine γ $C^{30}H^{21}O^{5}$
Résine α $\overline{C^{70}H^{42}O^{14}}$.

La résine α se trouve ainsi considérée comme une combinaison des résines β et γ, auxquelles elle donne en effet naissance par l'action prolongée des alcalis.

M. Cahours a signalé encore, parmi les produits de la distillation du benjoin, un liquide insoluble dans l'eau et bouillant à 205 degrés, qui renferme $C^{18}H^{8}O^{4}$, et qui, par l'action des alcalis, se décompose

en acide benzoïque et en une huile plus légère que l'eau, assez analogue à la benzine.

M. E. Kopp, en examinant le benjoin, a d'abord éliminé l'acide benzoïque.

Deux analyses du benjoin lui ont assigné pour composition :

	I.	II.
Acide benzoïque	14,0	14,5
Résine α	52,0	48,0
Résine β	25,0	28,0
Résine γ	3,0	3,5
Résine déposée par l'éther	0,8	0,5
Impuretés et perte	5,2	5,5
	100,0	100,0

La composition du benjoin est d'ailleurs assez variable, suivant qu'on examine les larmes blanches ou les parties brunes.

Voici maintenant comment s'est comportée la partie résineuse du benjoin, dans les diverses épreuves auxquelles elle a été soumise.

Action de la chaleur. — En employant la résine en poudre grossière et non encore parfaitement desséchée, on observe trois phases dans l'opération :

1° La résine commence par fondre, et l'eau se volatilise, mais en entraînant une matière parfaitement blanche et transparente, butyreuse, d'une odeur très-forte et très-suave. On n'en obtient que de petites quantités, qui sont accompagnées de cristaux d'acide benzoïque. En pressant entre des feuilles de papier, la matière les imprègne, et l'on peut ensuite reprendre le tout avec de l'éther. Purifiée, la matière butyreuse se présente sous forme d'une masse blanche, très-molle, volatile, soluble dans les huiles essentielles, très-inflammable, et brûlant avec une flamme fuligineuse.

2° L'eau s'étant vaporisée, la température monte de 180 à 200 degrés ; de légères vapeurs blanches s'élèvent dans la cornue et se condensent en fournissant une matière molle demi-cristalline, blanche ou rose au commencement, puis légèrement brunâtre, et qui, par la pression, se sépare en deux parties, l'une solide, blanche, cristalline; l'autre liquide, jaunâtre et tenant en solution beaucoup de la matière solide.

Pour obtenir une séparation, il faut agiter ce dernier produit avec

une solution alcaline assez faible et chaude. La partie solide et acide se dissout en formant un sel soluble, et l'huile se sépare en se précipitant ordinairement au fond de la solution.

3° A mesure que la distillation avance, la partie solide diminue, et il faut élever la température. La matière se boursoufle dans la cornue et répand des vapeurs épaisses, jaunâtres, qui se condensent en un liquide brun, huileux, assez épais, tandis que des gaz, hydrogène carboné, chargés de vapeurs empyreumatiques, se dégagent. Enfin, lorsque la cornue rougit, l'opération est terminée, et il reste pour résidu un charbon volumineux très-léger, d'une structure feuilletée, et qui brûle sans répandre ni odeur ni fumée.

Pour utiliser le produit huileux, on le distille à part; il fournit alors une huile semblable à celle déjà obtenue, un peu d'acide, et un grand résidu de charbon.

On trouve en définitive que le produit solide et cristallin, retiré de la distillation à ses différents temps, présente les caractères et la composition de l'acide benzoïque

$$C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Le produit liquide rappelle toutes les propriétés de l'acide carbonique de M. Runge, ou hydrate de phényle de M. Laurent.

$$C^{12}H^{5}O, HO.$$

Action de l'acide nitrique. — En traitant la résine par six à huit fois son poids d'acide nitrique du commerce, le réaction s'établit peu à peu, surtout en l'aidant d'une chaleur modérée. Il se dégage des vapeurs nitreuses, tandis que la résine se boursoufle et se transforme en une masse jaune orange, cassante et très-poreuse.

Lorsque le boursouflement a cessé, on introduit le tout dans une cornue spacieuse, et l'on chauffe en agitant de temps à autre; bientôt la réaction s'établit avec régularité. On cohobe trois ou quatre fois pour détruire la majeure partie de l'acide nitrique, et, après la dernière distillation, on a dans la cornue un liquide visqueux, rouge brun, tandis que dans les produits de la distillation on trouve des cristaux d'acide benzoïque, de l'hydrure de benzoïle, de l'acide hydrocyanique et un peu d'acide nitrique excédant.

Quant au liquide visqueux de la cornue, il doit en être retiré au moment où il est encore chaud; il est immédiatement versé dans trois

ou quatre fois son volume d'eau bouillante. Il se sépare alors en deux parties, l'une résineuse, qui présente un produit de réaction incomplète et peut être traité de nouveau par l'acide nitrique; l'autre aqueuse, d'un jaune foncé, qu'on décante avec précaution et qu'on laisse refroidir.

Cette partie aqueuse, surnageante, laisse déposer par le refroidissement une poudre jaune, amorphe, assez volumineuse; les eaux mères, neutralisées par du carbonate de potasse, fournissent une cristallisation abondante de nitropicrate de potasse.

La poudre jaune amorphe, qui ne consiste point en acide nitropicrique, se comporte comme un acide; elle rougit le papier de tournesol, possède une saveur piquante, sans amertume, et forme des précipités dans les solutions métalliques. Cette poudre jaune est azotée; mais, en la dissolvant un grand nombre de fois dans l'eau bouillante, et en la laissant précipiter par le refroidissement, elle abandonne la matière jaune qui renferme l'azote, devient blanche et toujours amorphe, ne contient plus que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène; mais, chose remarquable, ces trois éléments se trouvent dans la proportion même qui constitue l'acide benzoïque. Une portion de cette matière, placée dans une petite cornue et soumise à l'action de la chaleur, fond, se volatilise sans laisser la moindre résine, et il distille une substance blanche, cristalline, qui, dissoute dans l'eau, présente tous les caractères de l'acide benzoïque.

En employant l'acide amorphe impur, c'est-à-dire contenant encore la matière colorante jaune azotée, cette dernière ne gêne nullement les transformations; seulement, vers la fin, il y a déflagration avec résidu de charbon. Si la matière jaune se trouvait en grande quantité, comme cela arrive pour les parties obtenues immédiatement par le traitement de la résine du benjoin par l'acide nitrique, la déflagration aurait lieu au commencement même de la distillation et se ferait avec un grand dégagement de chaleur et de lumière. Parmi les produits de cette décomposition, on remarque l'odeur de l'acide hydrocyanique ou d'essence d'amandes amères.

Cette transformation s'observe très-bien en exposant la poudre placée sur une plaque noire et recouverte d'un entonnoir, à l'action des rayons solaires. Au bout de quelques heures, l'entonnoir se trouve tapissé d'une multitude de cristaux d'acide benzoïque.

L'action de l'acide chromique sur la résine fournit de l'essence d'amandes amères et des cristaux d'acide benzoïque.

L'action de l'acide sulfurique donne lieu à trois produits différents :

1° Un acide complexe, formant des sels solubles avec la chaux et la baryte;

2° Une résine d'un beau rouge;

3° Une résine brune.

M. E. Kopp se croit autorisé à conclure des expériences qui précèdent que les résines du benjoin engendrent deux séries de produits qui se rattachent, les uns au type du benzoïle, les autres au type du phényle.

On peut remarquer que ces deux résines primitives se laissent représenter par chacun de ces deux types, plus un carbure d'hydrogène.

$$\text{Résine } \beta = C^{40}H^{24}O^{9} = 2(C^{14}H^{6}O^{4}) + HO + C^{12}H^{8}.$$

Acide benzoïque.

$$\text{Résine } \gamma = C^{30}H^{24}O^{5} = 2(C^{12}H^{6}O^{2}) + HO + C^{6}H^{8}.$$

Hydrate de phényle.

On a vu plus haut que la résine α peut se dédoubler en résine β et en résine γ; la réunion des deux résines représente sa composition.

317. — Sur le styrol et ses produits de décomposition; par MM. Blyth et Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 290).

M. Édouard Simon a signalé parmi les produits que fournit le styrax dans sa distillation avec l'eau, une huile limpide à laquelle il donne le nom de *styrol*.

Le styrax, on le sait, est une substance d'origine douteuse qui se classe parmi les baumes. Pour en extraire le styrol, on ajoute à 20 livres de styrax 7 livres de carbonate de soude, destiné à fixer l'acide cinnamique. On introduit le tout dans un alambic, avec une quantité d'eau suffisante, on distille; l'eau qui se condense est laiteuse et le *styrol* ne tarde pas à nager à sa surface. On obtient environ 1,2 de *styrol* pour 100 de styrax.

Le *styrol* est distillé sur du chlorure de calcium et rectifié. L'ébullition commence de 100 à 120 degrés et se fait abondamment à 145°; mais il peut arriver que le thermomètre s'élève brusquement

et que la matière liquide se prenne en un verre transparent, presque solide. C'est une modification isomérique ; les auteurs appellent ce nouveau produit *métastyrol ;* ils n'ont pas tardé à reconnaître qu'il est identique avec le *draconyle*, découvert par MM. Glénard et Boudault, dans les produits de la distillation sèche du sang-dragon (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 364).

Le *styrol* augmente donc ainsi le nombre des isomères de la benzine $C^{12}H^{6}$, du cinnamène $C^{16}H^{8}$, du quadricarbure d'hydrogène $C^{8}H^{4}$.

Lorsqu'on chauffe le *métastyrol* ou le draconyle à 200 degrés dans une cornue il distille et régénère le *styrol*.

Nous renvoyons pour les propriétés du *métastyrol* au Mémoire de MM. Glénard et Boudault; quant au *styrol* nous reproduisons les principales indications fournies par MM. Blyth et Hofmann.

Styrol $C^{16}H^{8}$.—C'est un liquide incolore, transparent, très-fluide, très-volatil qui ne se solidifie point à —20°, d'une odeur aromatique rappelant la benzine et la naphtaline.

Son point d'ébullition est à 146° ; sa densité = 0,924. Son coefficient de réfraction = 1,532. Il brûle avec une flamme brillante et fuligineuse ; l'éther et l'alcool absolu le dissolvent en toute proportion ; il est presque insoluble dans l'eau et possède toutes les propriétés d'une huile essentielle.

En renfermant du styrol dans un tube fermé qu'on expose pendant une demi-heure à 200°, il se convertit entièrement en métastyrol.

Nitrostyrol $C^{16}H^{7}AzO^{4}$. — La meilleure méthode de préparation (qui cependant ne fournit que peu de produits relativement à la quantité de matière employée) consiste à verser le styrol goutte à goutte dans l'acide nitrique fumant. Il s'y dissout avec production de chaleur et de vapeurs nitreuses, en donnant naissance à une liqueur rouge.

L'eau en précipite une matière jaune, résineuse, qui, lavée à l'eau froide pour enlever la majeure partie de l'acide nitrique, et soumise à la distillation avec de l'eau, fournit le *nitrostyrol*.

Le nitrostyrol est un corps solide ayant une odeur forte et pénétrante de cannelle, et qui attaque vivement les yeux et la peau ; il se liquéfie très-facilement; dissous dans l'alcool bouillant, il cristallise par le refroidissement en prismes ayant une saveur sucrée et très-brûlante.

Traité par l'hydrosulfate d'ammoniaque, le nitrostyrol n'est point réduit. A côté du nitrostyrol, la matière résineuse contient encore de l'acide benzoïque et de l'acide nitrobenzoïque, suivant qu'on a employé de l'acide nitrique plus ou moins concentré dans la réaction.

Ces acides se retirent facilement de la masse résineuse, en la traitant par l'eau bouillante, qui, par le refroidissement, les laisse déposer en belles lames cristallines.

L'acide chromique concentré transforme le styrol en acide benzoïque.

Par l'action de l'acide sulfurique fumant qui épaissit et noircit le styrol, on obtient un corps brun résineux, qui se dépose par l'addition de l'eau, et un acide complexe, formant avec la baryte un sel soluble non cristallin.

Bromure de styrol $C^{16}H^{8}Br^{2}$. — En versant goutte à goutte du brome dans du styrol refroidi, ce dernier se transforme en une masse blanche, solide et cristalline, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther, d'une odeur et d'une saveur pénétrantes qui rappelle les essences de citron et de genièvre : c'est *le bromure de styrol.* Il fond au-dessous de 100° et se décompose par une solution alcoolique de potasse en bromure de potassium et en un autre produit bromé.

Lorsque la réaction du brome sur le styrol est trop vive, il y a dégagement d'acide hydrobromique.

Chlorure de styrol $C^{16}H^{8}Cl^{2}$.—Pour le préparer, on fait passer du chlore dans du styrol refroidi, jusqu'à ce qu'il y ait dégagement d'acide chlorhydrique. Il se forme un liquide visqueux ayant l'odeur et la saveur du composé bromé correspondant.

En chauffant le chlorure de styrol, ou en le distillant sur la chaux vive, on obtient un liquide qui a probablement la composition suivante :

$$C^{16}(H^{7}Cl).$$

Un excès de chlore réagissant sur le styrol en dégage beaucoup de gaz hydrochlorique, et donne naissance à un produit visqueux.

318. — Recherches sur la constitution de l'huile essentielle de moutarde noire; par M. Will (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 1). — **Sur l'huile essentielle d'ail ;** par M. Th. Wertheim (*ibid.*, t. LII, p. 52). — **Sur le rapport qui existe entre l'essence de moutarde et l'essence d'ail ;** par le même (*ibid.*, t. LV, p. 297). — **Transformation de l'essence de moutarde en essence d'ail ;** par M. Ch. Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIV, p. 125).

Les recherches précises auxquelles plusieurs essences ont donné lieu depuis quelques années, ont permis d'établir des rapprochements curieux. Le nombre des essences isomériques s'est accru, et souvent des essences dont on soupçonnait à peine l'analogie sont devenues identiques de composition et de propriétés.

L'huile essentielle de moutarde est du nombre de celles qui ont fourni les résultats les plus remarquables. Les notions plus exactes fournies par M. Simon sur certaines réactions de cette essence sulfurée, ont permis d'établir un premier rapprochement avec l'huile essentielle de raifort et de cochléaria. M. Hubatka n'a pas tardé à démontrer qu'en réalité ces trois essences ne diffèrent pas l'une de l'autre.

Enfin les travaux plus récents de M. Wertheim sur la composition et les combinaisons d'une autre essence qui renferme aussi du soufre, l'essence d'ail, ont introduit des éléments précieux pour étendre les analogies qui unissent entre eux les produits sulfurés contenus dans des essences d'origines très-distinctes.

M. Will a porté de son côté une attention nouvelle et toute particulière vers l'étude des composés qui dérivent de l'huile essentielle de moutarde noire, et aujourd'hui ces travaux, longs et difficiles, exécutés avec une exactitude irréprochable, permettent de lier entre eux des faits d'un intérêt extrême.

Il est démontré maintenant que les essences de moutarde noire, de raifort et de cochléaria sont les mêmes, et de plus qu'elles se trouvent dans un rapport de composition si étroit avec l'essence d'ail, qu'on peut sans difficulté passer de celle-ci aux premières, ou bien produire l'essence d'ail à l'aide de l'essence de moutarde noire.

M. Gerhardt a fait connaître en outre une réaction qui conclut dans le même sens que les travaux de M. Wertheim.

M. Will reprend d'abord, dans son Mémoire, tous les faits relatifs à la composition et aux principales propriétés de l'huile essentielle

de moutarde ; il passe ensuite à l'examen de la combinaison cristalline formée par l'action de l'ammoniaque sur cette essence. C'est un composé doué de propriétés alcalines, la thiosinammine, dont la composition s'exprime par :

$$C^8H^5Az^2S^2, AzH^3,$$

1 équivalent d'huile essentielle uni à 1 équivalent d'ammoniaque.

Le composé que forme l'hydrochlorate de cette base avec le bichlorure de platine contient :

$$C^8H^5AzS^2, AzH^3, HCl + PtCl^2.$$

Le bichlorure de mercure donne, avec l'hydrochlorate de thiosinammine, un précipité blanc caillebotté, soluble dans l'acide acétique, et qui doit être lavé à l'eau froide.

Il se compose de :

$$C^8H^5AzS^2, AzH^3 + 4HgCl.$$

Une solution aqueuse de thiosinammine dissout à chaud une quantité considérable de chlorure d'argent ; la liqueur se trouble par le refroidissement : il se dépose un composé de thiosinammine avec le chlorure d'argent ; mais ce composé, de consistance molle, n'est pas propre à l'analyse.

Lorsqu'on traite une solution neutre de sulfate de cuivre par une solution étendue de thiosinammine, on voit la couleur bleue du sel de cuivre disparaître sans qu'il se manifeste aucun trouble ; par l'addition de l'alcool, il se sépare un produit floconneux d'un bleu clair.

Une solution de perchlorure de fer perd peu à peu, par l'addition d'une quantité suffisante de thiosinammine, sa couleur et sa réaction acide ; par l'ébullition, il se forme un précipité floconneux.

Lorsqu'on maintient la thiosinammine quelque temps en ébullition, avec l'eau de baryte on obtient un précipité de carbonate de baryte, et la liqueur renferme une quantité considérable de sulfure de baryum. Il ne se dégage que très-peu d'ammoniaque. On épare toute la baryte en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans la liqueur chaude, et on obtient, par l'évaporation de

la liqueur filtrée, une masse sirupeuse très-amère, qui possède toutes les affinités d'une base organique très-faible, mais dont M. Will n'a pu jusqu'ici décrire les propriétés d'une manière exacte.

Thiosinammine avec les oxydes de plomb et de mercure.

MM. Robiquet et Bussy avaient déjà remarqué que le composé d'huile de moutarde et d'ammoniaque, traité par l'oxyde de mercure, cède tout son soufre à ce métal.

M. Simon a désulfuré la thiosinammine par l'oxyde de plomb hydraté, et il ajoute qu'il se forme, outre le produit sirupeux, un corps solide, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther, doué de propriétés basiques.

En broyant ensemble, d'après l'indication de MM. Robiquet et Bussy, de la thiosinammine sèche avec cinq parties d'oxyde de mercure, M. Will a obtenu une décomposition instantanée; la masse s'échauffe, devient fluide et noire. La même chose a lieu avec l'oxyde de plomb ou l'hydrate d'oxyde de plomb. En faisant digérer la masse avec de l'éther, qu'on évapore ensuite, on obtient un produit sirupeux, qui possède toutes les propriétés d'une base organique. Le résidu est du sulfure de mercure, ou du sulfure de plomb mêlé d'un excès d'oxyde. Il ne renferme ni carbonate, ni sulfocyanure de plomb. Lorsqu'on fait bouillir le sulfure de plomb ainsi obtenu, avec de l'eau, on remarque (si l'hydrate d'oxyde de plomb n'était pas pur) qu'il se dissout un peu d'acétate de plomb basique, que M. Simon aurait pris, suivant M. Will, pour une seconde base organique. L'acétate ne se forme pas, lorsqu'on emploie les oxydes de mercure ou de plomb purifiés.

La base qui prend ainsi naissance est la sinammine : pour la préparer avec facilité et sûreté, on mêle la thiosinammine pulvérisée avec de l'hydrate d'oxyde de plomb fraîchement précipité, et on chauffe le mélange dans un bain d'eau, jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus noirci par l'addition de la potasse et de l'oxyde de plomb. Après décomposition complète, le mélange est mis en digestion avec de l'eau, puis avec de l'alcool chaud. Une ébullition prolongée est nécessaire, parce que le sulfure de plomb retient la sinammine avec ténacité.

Après l'évaporation de la liqueur dans un bain d'eau, on obtient un résidu sirupeux, dans lequel se forment, après plusieurs mois de

repos, des cristaux brillants et compactes. On les enlève avec précaution, et on les presse entre des doubles de papier pour les purifier de la matière sirupeuse.

Les cristaux de sinammine ainsi obtenus, sont des prismes à quatre pans appartenant au système uniaxuel ; ils sont hydratés. Conservés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ils perdent leur transparence ; chauffés à 100 degrés, ils fondent en perdant de l'eau. La masse fondue devient, par le refroidissement, opaque et presque amorphe ; exposée à l'air, elle reprend son eau.

La composition de la sinammine et de la thiosinammine explique parfaitement la manière dont l'une dérive de l'autre ; tout le soufre de la thiosinammine, traitée par l'oxyde de plomb ou de mercure, se sépare à l'état d'hydrogène sulfuré, sans que la nouvelle base formée reçoive une quantité d'eau équivalente.

1 équivalent de thiosinammine forme, avec 2 équivalents d'oxyde de plomb, 1 équivalent de sinammine, 2 équivalents de sulfure de plomb et 2 équivalents d'eau :

$$C^8H^8Az^2S^2 + 2PbO = C^8H^6Az^2 + 2PbS + 2HO.$$

Sinammine et bichlorure de mercure. — Pour obtenir ce composé, on précipite une solution de sinammine dans l'acide hydrochlorique, par un excès de solution aqueuse de sublimé corrosif. Le précipité ainsi formé ne peut pas être bien lavé sans éprouver une décomposition ; il faut le dessécher dans le vide sur l'acide sulfurique. Sa composition est représentée par la formule :

$$C^8H^6Az^2 + 2HgCl.$$

Sinammine et bichlorure de platine. — Une solution de sinammine, faiblement aiguisée d'acide hydrochlorique, donne, avec le bichlorure de platine, un précipité jaunâtre floconneux. Ce précipité ne se forme pas immédiatement, surtout si la liqueur est alcoolique. Le liquide filtré fournit encore, au bout de quelques heures, une nouvelle quantité du composé platinique. Ces dépôts qui se forment ainsi successivement, renferment toujours la même quantité de platine. Il faut avoir soin de bien sécher le composé avant de le soumettre à la calcination, car il retient l'eau avec beaucoup de ténacité. Ce n'est qu'après l'avoir longtemps chauffé dans un courant d'air sec de 112 à 118 degrés, qu'on obtient une quantité de platine

constante. Le composé, desséché sur l'acide sulfurique ou dans un bain d'eau, donnait constamment de 2 à 3 pour 100 de platine en moins.

L'analyse conduit à la formule :

$$C^8H^6Az^2, 2ClH + 2PtCl^2.$$

La composition de la sinammine permet de la considérer comme formée par la réunion de 1 équivalent de gaz ammoniac et d'un autre composé C^8H^3Az.

$$C^8H^3Az + AzH^3 = C^8H^6Az^2 \text{ sinammine.}$$

L'action de la chaleur et celle des acides gazeux conduisent en effet à admettre que la sinammine tend à perdre du gaz ammoniac ; mais ces réactions n'ont pas une netteté suffisante pour qu'on puisse affirmer que le mode de décomposition précédent ait justement lieu. Voici ce que M. Will dit de la décomposition par la chaleur.

La sinammine, chauffée dans un bain d'huile à 100 degrés, se décompose sans noircir, avec dégagement d'ammoniaque ; ce dégagement dure jusqu'à 200 degrés. Le résidu est jaunâtre, résineux, presque insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique. La solution est troublée par l'ammoniaque, et laisse déposer, par la chaleur, une matière résineuse. Cette matière est friable, très-difficile à dissoudre dans l'alcool. La solution alcoolique est troublée par l'addition de l'eau ; elle a une légère réaction alcaline. Le bichlorure de platine donne, avec la solution dans l'acide hydrochlorique, un précipité jaune, on obtient un précipité blanc avec le sublimé. L'action de l'hydrogène sulfuré et celle de l'acide hydrochlorique laissent encore plus d'incertitude.

La sinammine est une base prononcée ; elle est inodore ; sa saveur est d'une amertume persistante et semblable à celle de la thiosinammine. Sa solution offre avec les couleurs végétales une forte réaction alcaline ; elle précipite les sels de cuivre, les sels de peroxyde de fer, les nitrates de plomb et d'argent ; le précipité fourni par le dernier sel est mou et résinoïde. La sinammine décompose les sels ammoniacaux avec dégagement d'ammoniaque. La solution aqueuse dissout le chlorure d'argent un peu moins facilement que la thiosinammine ; elle est précipitée par l'acide tannique, mais elle ne l'est pas par le sulfocyanure de potassium. Elle forme avec l'acide oxalique

un composé qui peut cristalliser; les autres acides ne fournissent pas de sels cristallisables.

Sinapoline.

L'oxyde de plomb ne se borne pas à séparer le soufre de l'essence de moutarde; si l'on dépasse la température à laquelle se forme la sinammine, il lui enlève en même temps du carbone, et les deux éléments sont éliminés dans les rapports qui constituent le sulfure de carbone. Le reste des éléments constitue la *sinapoline*.

Le mode de décomposition précédent s'observe encore lorsqu'on emploie l'eau de baryte en excès; on voit apparaître, en faisant bouillir l'essence de moutarde noire avec une solution de baryte caustique, un dépôt de carbonate de baryte, tandis que la liqueur contient du sulfure de baryum.

Avec la soude et la potasse, la décomposition va plus loin, de l'ammoniaque se dégage.

Dans tous les cas, le procédé le plus commode pour la préparation de la sinapoline, est celui qu'indique M. Simon. On fait digérer l'huile de moutarde avec de l'hydrate d'oxyde de plomb dans un bain d'huile, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité de cet oxyde cesse de devenir noir. Le résidu est traité par l'eau bouillante qui se charge de la sinapoline, tandis que le sulfure de plomb, le carbonate et l'excès d'oxyde de plomb restent insolubles.

La sinapoline cristallise par le refroidissement. Ses cristaux sont lamellaires, gras au toucher. La sinapoline ne se dissout pas dans une solution de potasse froide; par l'ébullition de la liqueur, elle fond en gouttelettes huileuses qui se dissolvent dans l'eau bouillante, et se séparent par le refroidissement sous forme cristalline. Sa solution aqueuse a une réaction alcaline marquée. La sinapoline se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré ainsi que dans d'autres acides. L'ammoniaque la précipite de ces solutions. Mise en contact avec le gaz acide chlorhydrique, elle s'échauffe considérablement et fond sans perdre d'eau. Ainsi saturée d'acide chlorhydrique, elle ne perd pas de son poids sous l'influence d'un courant d'air sec. La matière coule difficilement, répand à l'air humide des vapeurs d'acide chlorhydrique. Mélangée d'eau, elle laisse déposer de la sinapoline.

Chauffée à 100°, la sinapoline cristallisée ne perd rien de son poids. A une température plus élevée, une partie se volatilise, tandis que l'autre se décompose.

La combinaison de la sinapoline avec l'acide hydrochlorique s'exprime par :

$$C^{14}H^{12}Az^2O^2,\ HCl.$$

La solution aqueuse de sinapoline est, comme les autres bases, précipitée par les bichlorures de platine et de mercure. Mais M. Will n'a point examiné ces composés.

Pendant la formation de la sinapoline, le soufre de l'huile de moutarde ne se sépare pas à l'état d'hydrogène sulfuré (comme dans la décomposition de la thiosinammine par les oxydes métalliques), mais à l'état de sulfure de carbone. Celui-ci forme, avec les éléments de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique. Le sulfure de carbone est remplacé par un nombre égal d'équivalents d'eau.

La réaction s'exprime par l'équation :

$$2(C^8H^5AzS^2)+6PbO+2HO=C^{14}H^{12}Az^2O^2+4PbS+2(PbO,CO^2).$$

Il n'y a point d'autres produits de décomposition.

Action d'une solution alcoolique de potasse sur l'huile de moutarde.

Lorsqu'on verse de l'huile de moutarde goutte à goutte dans une solution alcoolique de potasse, il se manifeste une réaction violente : le mélange commence au bout de quelques instants à bouillir tumultueusement ; une partie est souvent projetée hors du vase. Il ne se développe pas de gaz permanent ; à peine si on remarque la production d'une petite quantité d'ammoniaque ; l'huile de moutarde a perdu son odeur pénétrante. La liqueur, d'un brun rougeâtre, laisse déposer par le refroidissement une quantité considérable d'un produit blanc cristallin. Lavé à l'alcool absolu, le produit est d'un blanc éclatant ; il a une forte réaction alcaline, précipite le sublimé corrosif en rouge brun et fait effervescence avec les acides.

Il consiste en carbonate de potasse.

La liqueur fortement alcaline étant traitée par une grande quantité d'eau se trouble par la séparation d'un corps huileux qui se dépose, au bout de quelques minutes, sous forme de gouttelettes au fond du vase. Le mélange brunit par l'ébullition, et l'huile ainsi séparée a une couleur foncée. Cette huile est souvent mêlée d'un corps floconneux, insoluble. On sépare, à l'aide du filtre, l'huile de la liqueur aqueuse. On enlève l'huile du filtre au moyen d'une pipette.

Le corps huileux ainsi obtenu est lavé avec de l'eau à plusieurs reprises, jusqu'à ce que celle-ci cesse d'offrir une réaction alcaline. On le dépouille de toute matière colorante en le distillant sur une dissolution saturée de sel marin. Enfin on le dessèche, en le faisant séjourner pendant plusieurs jours sur du chlorure de calcium.

Sa densité à 14 degrés = 1,0.6. Son point d'ébullition est entre 215° et 218°. Il ne peut pas être distillé sans éprouver une décomposition partielle. Sa vapeur présente une réaction alcaline; cela tient à un peu d'ammoniaque qui se développe pendant l'ébullition. Il reste dans la cornue une matière brunâtre, résinoïde, qui dégage par la chaleur beaucoup d'ammoniaque; cette matière renferme un corps basique, non volatil, qui n'a pas été examiné.

L'huile distillée avec l'eau ou une solution de sel marin, possède une composition constante, seulement la quantité d'azote varie dans certaines limites, selon l'action plus ou moins prolongée de la solution alcoolique de potasse.

L'analyse conduit à représenter cette substance par :

$$C^{28}H^{25}Az^{3}S^{4}O^{4}.$$

En ajoutant à cette formule 1 équivalent d'ammoniaque, et en prenant ensuite la moitié, on a

$$C^{14}H^{14}Az^{2}S^{2}O^{2}.$$

M. Will croit en effet que ce dernier composé prend naissance au début de la réaction et disparaît par une action secondaire de la potasse.

L'ammoniaque qui résulterait de la décomposition de ce premier produit se retrouve dans la liqueur, d'où elle peut être chassée par une légère élévation de température.

Le corps huileux ainsi formé a sur les sels métalliques la même action que l'huile de moutarde; il précipite les solutions de bichlorure de mercure et de platine. Les sels de plomb et d'argent ne se convertissent en sulfure que par l'ébullition. En le faisant bouillir avec l'eau de baryte, il se forme du sulfure de baryum et la liqueur contient une substance organique, non volatile, qui paraît jouir des propriétés d'une base.

Ce corps huileux a une légère odeur de lessive; sa saveur est douceâtre, nullement âcre; il se dissout en petite quantité

dans l'eau, et est miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther.

La liqueur d'où ce corps huileux a été séparé par l'addition de l'eau, renferme une combinaison de la potasse avec un acide particulier. On obtient cette combinaison à l'état cristallisé, en évaporant la liqueur alcoolique dans le vide, ou la liqueur aqueuse au bain-marie. Dans le premier cas, le résidu fournit, au bout de quelques jours, une masse cristalline, rayonnée, imprégnée du corps huileux qui vient d'être décrit. On enlève celui-ci par l'éther. La combinaison potassique se dissout dans l'alcool absolu ; le résidu est du carbonate de potasse.

Dans le second cas (par l'évaporation de la solution aqueuse), on observe peu à peu, au milieu du résidu sirupeux, des cristaux brillants ; par une évaporation trop prolongée, il se forme sur la liqueur alcaline une huile épaisse, d'un rouge brun, qui ne se dissout plus dans l'eau sans se décomposer ; il se dépose une poudre résinoïde d'un jaune de soufre.

Lorsqu'on neutralise par l'acide acétique, la solution aqueuse assez concentrée de la combinaison potassique, on voit qu'elle se trouble en blanc jaunâtre. L'acétate de plomb y fait naître un précipité jaune citron, qui passe rapidement au jaune orangé et enfin au noir. Les sels de cuivre y produisent un précipité jaune serin, qui passe très-rapidement au brun, puis au noir. Le nitrate d'argent se comporte d'une manière tout à fait analogue, seulement le composé argentique, ainsi formé, se décompose avec une bien plus grande facilité.

Ces divers précipités, parfaitement lavés, ne donnent jamais une composition constante. Lorsqu'on essaie de dessécher le sel de plomb à 100°, il se décompose et on voit de l'huile de moutarde se déposer sous forme de gouttelettes ; il ne se produit ni eau ni acide carbonique.

Dans une analyse, le composé plombique a pu se représenter par :

$$C^8H^5AzS^2, HS, PbS.$$

Ce composé résulterait donc de l'union de 1 équivalent d'huile de moutarde avec 1 équivalent d'hydrogène sulfuré et 1 équivalent de sulfure de plomb.

Les produits de décomposition de l'huile de moutarde par la solution alcoolique de potasse sont donc :

1° L'acide carbonique ;

2° L'ammoniaque ;
3° Un corps huileux, contenant du soufre et de l'azote ;
4° La combinaison potassique avec un acide particulier :

$$C^8H^5AzS^2 + SH + SK.$$

La formation de ces produits s'explique parfaitement par la composition de l'huile de moutarde. En effet, 6 équivalents d'huile de moutarde donnent, avec 10 équivalents d'eau et 2 équivalents de potasse : 1 équivalent d'ammoniaque, 4 équivalents d'acide carbonique, 1 équivalent du corps huileux oxygéné et 2 équivalents de la combinaison potassique non oxygénée.

6 éq. d'huile de moutarde $6(C^8H^5AzS^2)$	$=$	C^{48}	H^{30}	Az^6S^{12}	
10 éq. d'eau $10(HO)$	$=$		H^{10}		O^{10}
2 éq. de potasse $2(KO)$	$=$				O^2K^2
		C^{48}	H^{40}	Az^6S^{12}	$O^{12}K^2$

donnent :

1 éq. du corps huileux	$=$	C^{28}	H^{25}	$Az^3S^4O^4$	
1 éq. d'ammoniaque	$=$		H^3	Az	
4 éq. d'acide carbonique	$=$	C^4			O^8
2 éq. de combinaison potassique $2(C^8H^6AzS^4K)$	$=$	C^{16}	H^{12}	Az^2S^8	K^2
		C^{48}	H^{40}	Az^6S^{12}	$O^{12}K^2$

La combinaison potassique ou plombique sèche, traitée par l'acide sulfurique, donne une quantité considérable d'hydrogène sulfuré, sans qu'il se manifeste la moindre odeur d'huile de moutarde. Chauffée seule, cette combinaison exhale une forte odeur d'huile de moutarde, et donne pour résidu un sulfure métallique.

M. Will n'a jamais pu reconnaître la présence du sulfocyanure de potassium dans les produits de décomposition de l'huile de moutarde par la potasse.

Il est vrai que les sels de peroxyde de fer colorent légèrement en rouge la liqueur provenant de la décomposition de l'huile de moutarde par la potasse. Mais cette coloration disparaît par l'addition d'un acide, et n'a pas la moindre ressemblance avec celle que produit le sulfocyanure de potassium.

Par l'action de la potasse sur l'huile de moutarde, il ne se forme pas d'autres produits que ceux qui viennent d'être décrits. Lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré la liqueur qui a été dépouillée

du corps $C^8H^6AzS^4$ au moyen de l'acétate de plomb, on obtient, par l'évaporation, un résidu d'acétate de potasse, d'où l'éther extrait des traces d'un corps oléagineux, qui n'avait pu être chassé par la chaleur.

Les produits obtenus en décomposant l'huile de moutarde par l'hydrate de potasse, sont identiques avec ceux obtenus par la solution alcoolique de potasse.

MM. Frémy et Boutron prétendent avoir observé qu'il se forme de l'hydrogène, en traitant l'huile de moutarde par l'hydrate de potasse; mais M. Will n'a rien constaté de semblable. Lorsqu'on chauffe l'huile de moutarde avec l'hydrate de potasse pulvérisé, on remarque au bout de quelques instants une réaction violente; l'huile entre en ébullition; il se dégage de l'ammoniaque, mais pas d'hydrogène, et une partie de la potasse reste engagée dans la combinaison précédemment indiquée.

L'action de certains chlorures et oxydes métalliques, du potassium, etc., sur l'huile de moutarde, sans l'intervention de l'eau, promet de répandre quelque lumière sur la nature de cette huile. Le composé obtenu avec le perchlorure de mercure ne contient pas la même proportion de chlore et de mercure que dans le sublimé. La combinaison formée par le bichlorure de platine, se décompose en présence de l'eau, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'un corps foncé pulvérulent. Le potassium décompose l'huile de moutarde lentement et non pas avec explosion, ainsi que le prétendent quelques chimistes.

M. Will annonce dans son Mémoire que toutes ces réactions dont il est actuellement occupé, formeront le sujet d'un second travail. On a vu plus haut que l'intervention impatiente de M. Gerhardt a dispensé M. Will de l'étude d'une réaction qu'il se proposait de suivre.

M. Will a terminé ses recherches par l'examen du produit qui se forme par suite de l'altération spontanée de l'essence de moutarde. Il n'a pu opérer que sur une très-petite quantité de substance. Voici les détails auxquels il se borne.

Cette matière d'un jaune sale, fut desséchée dans le vide. Elle avait l'aspect du sulfocyanogène, sans apparence cristalline. Elle se dissolvait dans la potasse avec une coloration jaune, et l'acide acétique la précipitait sous forme de flocons jaunes. Sa solution était précipitée en jaune clair par le sous-acétate de plomb; elle était colorée en rouge par le bichlorure de fer.

Les nombres analytiques fournis par $0^{gr},0916$ de matière, ne pouvaient conduire à aucune formule de quelque valeur.

Les indications que M. Gerhardt a fournies sur la réaction du potassium sont les suivantes. Quand on jette quelques fragments de potassium dans l'essence de moutarde, préalablement desséchée sur du chlorure de calcium et rectifiée de nouveau, elle est immédiatement attaquée. On peut chauffer légèrement dans une cornue pour favoriser la réaction ; mais en élevant trop la température le mélange prendrait feu.

Si l'on opère avec précaution, la matière ne se colore pas beaucoup ; il se dégage un gaz que M. Gerhardt ne détermine pas, il se forme un sel blanc qui consiste en sulfocyanure de potassium, et enfin de l'essence d'ail distille.

Cette essence d'ail artificielle a l'odeur de l'ail ; agitée avec une solution de nitrate d'argent, elle a donné un précipité noir de sulfure ; avec le bichlorure de mercure (lorsque l'essence a été dissoute dans l'eau chaude) un précipité blanc, et avec le bichlorure de platine un précipité jaune. Ces réactions sont celles que M. Wertheim a assignées à l'huile d'ail. Une analyse faite sur $0^{gr},217$ d'essence artificielle a fourni des nombres qui se confondent avec ceux de M. Wertheim C^6H^5S.

M. Wertheim, préoccupé dès ses premières recherches sur l'huile d'ail, des rapports qu'elle pouvait présenter avec l'huile de moutarde, a constaté l'existence simultanée des deux essences dans une même plante, l'*alliaria officinalis*.

Cette plante, de la famille des *crucifères*, exhale par les feuilles une très-forte odeur d'ail. Mais ses racines ont au printemps la saveur et l'odeur du raifort. C'est bien au même principe, à l'essence de moutarde, qu'est due cette similitude de propriétés entre le raifort et l'alliaria officinalis. M. Wertheim a distillé, en effet, avec de l'eau, 25 livres de racine d'alliaria officinalis. Il en a retiré 4 grammes d'une huile volatile qui ne différait pas de l'huile essentielle de moutarde.

Outre ces rapports que présentent les produits naturels tels que les végétaux les élaborent, M. Wertheim est parvenu à en établir de très-certains à l'aide de réactions fort ingénieuses. C'était le couronnement bien légitime des recherches persistantes qu'il a exécutées sur l'huile d'ail.

On sait qu'au nombre des combinaisons dérivées de l'essence d'ail,

se trouve un produit particulier, l'oxyde d'allyl C^6H^5O, qui se forme aux dépens de l'essence d'ail C^6H^5S, et n'en diffère que par l'élimination de 1 équivalent de soufre remplacé par 1 équivalent d'oxygène.

M. Wertheim a préparé ce même oxyde d'allyl en distillant l'essence de moutarde sur de la chaux mélangée de soude caustique.

On fait tomber 50 ou 60 gouttes d'essence de moutarde sur le mélange caustique contenu dans un tube; le tube est fermé à la lampe, puis chauffé durant deux heures environ à 120 degrés. Au bout de ce temps, si l'on a ménagé une courbure sur la longueur du tube, on condense l'oxyde d'allyl à l'extrémité libre du tube. C'est une matière huileuse très-oxydable dont M. Wertheim a déterminé la nature, tant par l'analyse directe que par l'examen de la combinaison avec le nitrate d'argent :

$$AzO^5,\ AgO,\ C^6H^5O,$$

produit cristallin dont la découverte a été signalée dans les premières recherches de l'auteur sur l'essence d'ail.

La constitution de l'essence de moutarde reçoit dès lors une interprétation remarquablement simple : elle se représente comme un sulfocyanure de sulfure d'allyl.

$$\underset{\text{Sulfocyanure de sulfure d'allyl.}}{C^2AzS,\ C^6H^5S} = \underset{\text{Essence de moutarde.}}{C^8H^5AzS^2}.$$

Le mélange alcalin sur lequel l'essence de moutarde a été mise en digestion contient en effet du sulfocyanure de sodium.

M. Wertheim ne s'est pas arrêté à cette transformation importante. Il a traité l'essence de moutarde par le monosulfure de potassium ; le sulfure d'allyl a été alors déplacé, il s'est dégagé de l'essence d'ail, et le résidu contenait du sulfocyanure de potassium.

Il restait, pour compléter ce cercle de réactions ingénieuses, à revenir de l'essence d'ail à l'essence de moutarde. Voici ce que M. Wertheim a imaginé pour atteindre ce but.

Il a distillé avec du sulfocyanure de potassium un composé particulier provenant de l'essence d'ail.

Ce composé a pour formule :

$$C^6H^5Cl,\ 2HgCl + C^6H^5S,\ 2HgS.$$

Il s'obtient en ajoutant la solution alcoolique d'huile d'ail à une solution de bichlorure de mercure dans l'alcool.

Ce produit a donc été mélangé avec un excès de sulfocyanure de potassium et chauffé de 120 à 130 degrés. La masse est devenue noire, et en même temps de l'essence de moutarde s'est dégagée. Elle a été traitée par l'ammoniaque et a fourni de la thiosinammine très-facile à reconnaître.

En traitant l'essence de moutarde, non plus par du monosulfure de potassium, mais par un sulfure alcalin sulfuré, M. Wertheim a obtenu un produit cristallin, qui s'est ainsi formé à la place de l'essence d'ail. Cette substance cristalline rappelle fortement l'odeur de l'*assa fœtida*. Ce serait une nouvelle relation que M. Wertheim ne manquera certainement pas d'établir avec netteté, si les faits s'y prêtent favorablement. Il ne se laissera pas arrêter en si belle voie par quelques empiétements indiscrets que tous les chimistes savent apprécier à leur juste valeur.

319. — Constitution des bases organiques (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 254).

Le 6 mars 1845, M. Redtenbacher a communiqué à la Société des Sciences de Prague la résolution de soumettre à un examen approfondi les alcalis végétaux. Il s'est assuré, pour l'exécution de ce projet, le concours de MM. Rochleder et Wertheim.

Quelques résultats obtenus déjà par ces chimistes habiles sont propres à fixer l'attention.

Ils ont reconnu que le piperin doit être considéré comme la combinaison neutre d'un acide azoté avec l'aniline. Ils sont parvenus à reproduire le piperin à l'aide de l'acide et de l'aniline. Le piperin se compose de 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent d'aniline.

La narcotine a été dédoublée en un acide non azoté, combiné à une base particulière. La narcogénine, de M. Blyth, est une combinaison de cette même base avec un demi-équivalent d'acide.

Ces combinaisons d'alcaloïdes sont régulièrement constituées et renferment 1 équivalent d'eau inséparable de l'ammoniaque et des alcalis organiques.

320. — De la réaction des bicarbonates alcalins sur les bases végétales en présence de l'acide tartrique ; par M. Ch. Oppermann (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 810).

Lorsqu'on ajoute de l'acide tartrique aux solutions salines de mor-

phine, de narcotine, de strychnine, de brucine, de quinine, et qu'on y verse ensuite une solution de bicarbonate alcalin, tous ces alcaloïdes ne se comportent pas de même : les uns sont précipités, les autres ne le sont pas.

Pour déterminer ces réactions, M. Oppermann agit sur une solution contenant 1 de sel pour 200 à 500 parties d'eau ; les résultats sont les mêmes que l'on opère sur des solutions salines pures ou sur les extraits des plantes qui renferment les bases végétales. L'acide tartrique est ajouté de manière à déterminer une réaction acide très-prononcée ; on sursature alors par la dissolution des bicarbonates de soude ou de potasse.

Les sels de morphine ne sont point précipités par les bicarbonates alcalins, mais les sels de narcotine fournissent un précipité blanc pulvérulent très-considérable. Si l'on veut s'assurer de l'absence complète de la narcotine dans une solution neutre, on se sert du sulfocyanure de potassium; ce réactif, qui ne trouble point les solutions morphiques neutres, produit immédiatement un précipité rose foncé dans celles qui contiennent de la narcotine en quantité même impondérable. Il faut ajouter toutefois qu'un léger excès de sulfocyanure redissoudrait le précipité formé.

Les sels de strychnine, dans les mêmes circonstances, donnent lieu à des précipités pulvérulents, ou fournissent des cristaux de dimension considérable, selon les quantités d'acide tartrique, de bicarbonate de soude ou de potasse employées, et selon le degré de dilution : si la solution est très-étendue il n'y a point de précipité; si elle l'est un peu moins et qu'elle contienne beaucoup d'acide tartrique, il ne se forme pas non plus de précipité immédiat par les deux bicarbonates, mais on voit au bout d'un quart d'heure naître des cristaux très-longs et très-déliés, dont le nombre augmente jusqu'à ce que toute la strychnine que renfermait la solution soit cristallisée. On s'assure parfaitement que la solution ne contient plus de strychnine ou de sel strychnique en la traitant, ainsi que M. Marchand l'a indiqué, par le suroxyde de plomb et un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique; la coloration bleue à laquelle donne naissance une quantité même impondérable de strychnine, avec ces matières, est, comme on sait, le signe le plus certain de la présence de cette base; le chlore que Pelletier a recommandé comme réactif de la strychnine, agit d'une manière identique sur la vératrine.

La solution de strychnine est-elle concentrée et ne contient-elle

que peu d'acide tartrique, les bicarbonates y produisent immédiatement un précipité blanc affectant la forme cristalline, et la liqueur ne contient plus une trace de strychnine.

La brucine et les solutions des sels de cette base diffèrent complétement, sous ce rapport, des sels de strychnine; les bicarbonates alcalins n'y produisent pas le moindre trouble.

Les sels de quinine et de cinchonine peuvent également, à l'aide de ce moyen, être différenciés et séparés les uns des autres; la quinine n'étant pas précipitable en présence de l'acide tartrique, tandis que la cinchonine est précipitée par les deux bicarbonates alcalins.

Dans les solutions des sels de vératrine acidifiées par l'acide tartrique, le bicarbonate de soude seul produit un précipité, le bicarbonate de potasse n'en produit pas.

Ainsi, le bicarbonate de soude précipite les sels de cinchonine, narcotine, strychnine et vératrine; il ne précipite pas au contraire la quinine, la morphine et la brucine.

La présence de l'acide tartrique s'oppose aussi à la précipitation de ces bases par la noix de galle; toutefois la strychnine et la cinchonine se précipitent quand même. Si l'on neutralise l'acide tartrique par l'ammoniaque, l'infusion de noix de galle redevient apte à précipiter.

M. Oppermann fait encore remarquer que lorsqu'une même plante renferme deux alcaloïdes, l'un d'eux est constamment précipité par le bicarbonate en présence de l'acide tartrique, tandis que l'autre ne l'est pas.

321. — Sur des bases organiques chlorées et bromées; par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1587).

L'hydrogène contenu dans l'hydrochlorate de cinchonine peut se remplacer partiellement, par des proportions équivalentes de chlore et de brome. Nous reproduisons les détails qui se trouvent consignés dans la note de M. Laurent.

Chlorocinchonine. — Lorsqu'on fait agir le chlore sur une dissolution concentrée et chaude d'hydrochlorate de cinchonine, il se dépose un sel peu soluble, qui redissous dans l'eau, et, traité par l'ammoniaque, laisse précipiter la *chlorocinchonine*.

$$C^{38}H^{20}Cl^{2}Az^{2}O^{2}.$$

Cette base chlorée cristallise en aiguilles, bleuit la teinture de tournesol, forme des sels cristallisables avec les acides, et se décompose par la chaleur en fournissant de la quinoléine.

Bromocinchonine. — Le brome agit moins profondément que le chlore sur l'hydrochlorate de cinchonine. Un seul équivalent d'hydrogène est remplacé par le brome ; la base bromée contient ainsi :

$$C^{38}H^{21}BrAz^2O^2.$$

Le brome peut cependant enlever encore un demi-équivalent d'hydrogène; on a ainsi une cinchonine sesquibromée, qui se sépare de la base précédente à la faveur d'une grande différence dans la solubilité.

Le bichlorure de platine forme, avec l'hydrochlorate de cinchonine et avec la cinchonine chlorée et bromée, des sels analogues par les proportions d'acides et de bichlorure platinique ; ils retiennent en outre avec une grande énergie 2 équivalents d'eau, qui ne se dégagent que vers 180 degrés environ.

Ces composés s'expriment de la manière suivante :

Chlorure platinique de cinchonine :

$$C^{38}H^{22}Az^2O^2 + 2(HCl, PtCl^2) + 2HO.$$

Chlorure de bromocinchonine :

$$C^{38}H^{21}BrAz^2O^2 + 2(HCl, PtCl^2) + 2HO.$$

Chlorure de cinchonine sesquibromée :

$$C^{38}H^{20}Br\frac{(HBr)}{2}Az^2O^2 + 2(HCl, PtCl^2) + 2HO.$$

Chlorure de cinchonine bichlorée :

$$C^{38}H^{20}Cl^2Az^2O^2 + 2(HCl, PtCl^2) + 2HO.$$

Tous ces sels sont d'un jaune très-pâle et presque insolubles.

La cinchonine et ses produits chlorés et bromés donnent, avec les acides chlorhydrique et bromhydrique des sels qui cristallisent très-bien, et se représentent par la formule générale :

$$C^{38}H^{22}Az^2O^2, 2HCl.$$

Ces différents sels se ressemblent au plus haut degré ; ils ont le même aspect, et, suivant M. Laurent, ils sont isomorphes.

Lorsqu'on verse de l'acide hydrochlorique dans une dissolution alcoolique de cinchonine sesquibromée et d'hydrobromate d'ammoniaque, on obtient une combinaison en équivalents égaux d'hydrochlorate et d'hydrobromate de la base sesquibromée.

322. — Sur la quinoléine; par M. Bromeis (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 130. — **De l'identité du leukol et de la quinoléine;** par M. Hofmann (*ibid.*, t. LIII, p. 427).

M. Bromeis s'est attaché à faire connaître avec exactitude les propriétés essentielles de la quinoléine.

Il a d'abord reconnu qu'elle formait plusieurs hydrates qui, soumis à un froid de — 20 degrés, restaient liquides aussi bien que la quinoléine anhydre. Le premier hydrate se forme lorsqu'on lave la quinoléine brute à 0 degré, jusqu'à ce qu'elle ait perdu l'ammoniaque qui se produit en même temps qu'elle.

Cet hydrate se représente par :

$$C^{19}H^{8}Az, 3HO.$$

Chauffé à 15 degrés, l'hydrate précédent se trouble et abandonne de l'eau, qui n'est complétement enlevée qu'à 100 degrés. La quinoléine, analysée après avoir supporté cette température, contenait :

$$C^{19}H^{8}Az, HO.$$

Quinoléine anhydre. — Pour obtenir la quinoléine absolument exempte d'eau, il faut la laisser quelque temps au contact de la potasse ou du chlorure de calcium, et distiller ensuite.

Dans cet état, sa saveur et son odeur sont plus fortement marquées; elle est limpide, avec une légère teinte jaunâtre ; elle coule aussi plus difficilement.

Sa composition s'exprime par :

$$C^{19}H^{8}Az.$$

La quinoléine paraît former directement deux combinaisons avec l'acide hydrochlorique ; toutes deux sont volatiles ; l'une est probablement neutre, l'autre probablement acide.

En traitant la solution aqueuse de chlorhydrate de quinoléine par une solution étendue de bichlorure de platine, on obtient un précipité épais, d'un jaune d'or, très-peu soluble dans l'eau froide, et soluble dans l'eau chaude. Par le refroidissement, le composé de quinoléine et de bichlorure de platine se sépare sous forme de beaux cristaux prismatiques penniformes. On enlève toute trace de sel platinique par des cristallisations répétées.

Ce sel contient :

$$C^{19}H^{8}Az, HCl, PtCl^{2}.$$

En traitant une solution assez concentrée de chlorhydrate de quinoléine, par une dissolution de perchlorure de mercure, on obtient un beau précipité blanc d'un composé de quinoléine et de chlorure de mercure, soluble dans la liqueur chaude et qui se dépose, par le refroidissement, sous forme de lamelles nacrées. Ce sel se décompose à une température assez basse, en devenant d'abord rouge, puis noir. Sa solution a une saveur métallique fort désagréable, et l'odeur caractéristique des autres combinaisons de quinoléine.

La proportion d'hydrogène trouvée dans la quinoléine par M. Bromeis, est si différente de celle qui a été indiquée par M. Gerhardt, qu'on serait tenté de croire que les deux déterminations appartiennent à deux bases distinctes. Il n'en est rien cependant; c'est bien de la quinoléine de M. Gerhardt qu'il s'agit, et ce dernier a seulement trouvé 10 équivalents d'hydrogène dans une base qui n'en contient que 8. Ce n'est pas tout : voici que M. Hofmann découvre que la quinoléine n'est point un produit nouveau ; elle ne diffère en rien d'une base également pyrogénée et déjà décrite au nombre des produits de la distillation du bois, le leukol.

M. Gerhardt ne saisit pas également bien toutes les ressemblances organiques, et il est plus habile dans les analyses qu'il critique que dans celles qu'il exécute.

Il faut convenir qu'il est malheureux de tomber en pareille déconvenue sur le chapitre même de ses prétentions les plus hautes. Encore si la quinoléine n'était pas venue après l'acide valérianique de l'indigo (1).

(1) Dans un article récent, après avoir rappelé que M. Gerhardt a successivement donné deux formules différentes de la quinoléine, $C^{18}H^{11}AzO^{2}$ et $C^{19}H^{10}Az$, M. Liebig s'exprime ainsi : « D'après la première formule il était « difficile de s'expliquer comment la quinoléine se produit aux dépens de la

Cependant il serait possible qu'il y eût chez le professeur de Montpellier moins de souci de tous ces résultats qu'on ne serait tenté de le croire, et que le mérite d'une bonne et honnête analyse le touchât fort peu. Il est bien persuadé, ou nous nous trompons fort, que l'usage du pronom possessif est le meilleur moyen d'établir la propriété scientifique. Dans cette persuasion, il se le prodigue délicieusement : *ma notation, mes équivalents, mon livre* reviennent, à tout propos, sous sa plume, sans qu'il s'inquiète le moins du monde de savoir si l'on admet qu'il ait fait quelque chose qui ressemble à des équivalents, à une notation ou bien à un livre.

M. Gerhardt aura désormais une possession bien acquise à l'article de la quinoléine ; il pourra dire : mon analyse et ma formule ; personne ne voudra les lui disputer.

323. — Production artificielle d'une base organique ; par M. Fownes (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 52).

M. Fownes est arrivé à des résultats fort intéressants en examinant une huile brune, épaisse, qui lui avait été livrée comme un produit de l'action de l'acide sulfurique sur le son.

L'aspect grisâtre de cette huile était sans doute due à l'oxydation, car le vase dans lequel elle était contenue depuis cinq ans n'a-

« quinine, de la cinchonine, etc. ; que fait M. Gerhardt ? au lieu de soupçonner « une erreur dans sa propre analyse, il n'admet pas qu'on puisse élever le « moindre doute à cet égard, il s'en prend à l'inexactitude des analyses de « la quinine, de la cinchonine et de la strychnine faites par d'autres chimistes. « Dans tous les cas, dit-il, la formule de la quinine donnée par M. Regnault « est inexacte : mais j'ai raison de croire que ses analyses sont justes. D'après « ces analyses, je calcule ainsi la formule de la quinine $C^{38}H^{22}Az^2O^4$. Mes « nouvelles analyses confirmèrent les compositions admises par M. Regnault : « cependant je corrige sa formule $C^{40}H^{24}Az^2O^4$. Par ce moyen fort simple, la « formation de la quinoléine devint tout à coup explicable. Il n'y avait plus à « mettre en doute l'exactitude de la formule.

« Mais vint ensuite la nouvelle formule d'après laquelle la quinoléine conte- « nait davantage de carbone, sans oxygène ; que fit alors M. Gerhardt ? comme « par un coup de baguette les anciennes formules rentrèrent en grâce. La qui- « nine n'est plus $C^{38}H^{22}Az^2O^4$, mais comme je l'avais trouvée onze ans auparavant $C^{40}H^{24}Az^2O^4$; la strychnine n'est plus $C^{40}H^{22}Az^2O^4$, mais $C^{44}H^{24}Az^2O^4$.

« Que penser d'une pareille méthode d'analyse, si l'on ajoute que la se- « conde analyse de la quinoléine vient encore d'être trouvée inexacte par « M. Bromeis ? »

vait été qu'imparfaitement fermé. Une portion conservée longtemps dans un vase bien clos, était restée fluide.

Cette huile traitée par l'eau fut soumise à la distillation. On obtint de l'eau chargée d'une huile volatile d'un jaune pâle, et il resta dans la cornue un résidu solide semblable à la poix, insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse, d'où il était précipité par les acides. L'huile qui avait été entraînée par l'eau fut laissée quelques jours en contact avec le chlorure de calcium, et rectifiée. D'abord il passa avec l'huile un peu d'eau, puis son point d'ébullition resta constant jusqu'à la fin de la distillation, qui fut conduite presque jusqu'à siccité.

L'eau recueillie dans la première distillation contenait en solution une assez grande quantité de cette matière ; elle était, en outre, fortement acide par la présence de l'acide formique.

Exempte d'eau, cette huile est incolore, mais elle brunit déjà au bout de quelques heures, et la coloration devient de plus en plus foncée. Son odeur rappelle un mélange d'essence d'amandes amères et de cannelle ; sa densité est 1,160 à 15°,55. Elle bout à 161 degrés, et se volatilise sans altération. Elle dissout une quantité notable d'eau ; elle est très-soluble dans l'alcool. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est d'un rouge pourpre magnifique, mais l'huile est précipitée par l'addition de l'eau. Chauffée avec cet acide, elle est décomposée avec formation de charbon et d'acide sulfureux. L'acide nitrique bouillant la décompose avec dégagement de vapeurs rutilantes, et formation d'acide oxalique. Elle se dissout dans une lessive de potasse et forme un liquide d'un brun foncé, d'où les acides précipitent une matière résineuse : ce changement s'effectue très-vite par la chaleur.

Laissée pendant quelques heures en contact avec 5 ou 6 fois son volume d'ammoniaque liquide, elle se transforme partiellement en une masse compacte, jaunâtre, un peu cristalline, très-volumineuse et insoluble dans l'eau froide. Cette substance paraît être le seul produit de réaction de l'ammoniaque sur l'huile. Une certaine quantité de cette substance fut analysée, elle renfermait :

$$\left.\begin{array}{l}\text{Huile.}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ C^{15}H^{6}O^{6}\\ +\,1\text{ équiv. d'ammoniaque.}\quad H^{3}Az\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{l}C^{15}H^{6}AzO^{3}\text{ substance solide.}\\ +\,H^{3}\quad O^{3}\ \text{3 équiv. d'eau.}\end{array}\right.$$

$$C^{15}H^{9}AzO^{6}\qquad C^{15}H^{9}AzO^{6}.$$

Cette substance prend donc naissance pendant que l'huile absorbe

les éléments de 1 équivalent d'ammoniaque en éliminant 3 équivalents d'eau.

En 1840, M. Stenhouse signala une matière particulière oléagineuse, primitivement observée par M. Doebereiner, et qui se forme pendant la préparation de l'acide formique au moyen du sucre, du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu ; M. Stenhouse donna le nom d'*huile artificielle des fourmis* à cette substance nouvelle. Il la trouva composée de telle façon qu'elle peut se représenter par :

$$C^5H^2O^2,$$

ou bien :

$$C^{15}H^6O^6.$$

Cette huile est, non-seulement sous le rapport de la composition, mais encore sous le rapport de ses propriétés, identique avec l'huile qui vient d'être décrite. Elle forme, du reste, la même combinaison avec l'ammoniaque.

Ce produit ammoniacal est d'un jaune pâle, presque inodore à l'état de pureté, insoluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool et l'éther, et ressemble à l'*hydrobenzamide* obtenue par le mélange de l'ammoniaque avec l'huile d'amandes amères. Dans l'eau bouillante et même dans l'alcool chaud il se décompose lentement en ammoniaque et en huile volatile ; il éprouve la même altération, quoique plus lentement, à la température ordinaire, dans une atmosphère humide. Chauffé, il fond, s'allume et brûle avec une flamme fuligineuse, en laissant un peu de résidu charbonneux ; il est décomposé par les acides ; on obtient un sel ammoniacal avec séparation de l'huile primitive.

L'action des alcalis sur cette substance est extrêmement remarquable. Bouillie avec une grande quantité d'une lessive de potasse étendue, elle se dissout sans le moindre dégagement d'ammoniaque ; par le refroidissement, il se dépose de petites aiguilles blanches d'un éclat soyeux. C'est un nouveau corps, de *même composition* que le produit ammoniacal, mais doué de toutes les propriétés d'une base organique très-énergique. En effet, elle a une réaction alcaline et forme avec les acides une série de sels cristallisables très-beaux.

Dans l'eau bouillante, cette nouvelle base cristallise sous forme

de longues aiguilles blanches, d'un éclat soyeux, inaltérables à l'air et dans le vide. Elle n'a que peu de saveur malgré l'extrême amertume de ses sels. Elle est inodore. Bien au-dessous de la température de l'eau bouillante, elle se fond en un liquide huileux, presque incolore, qui, par le refroidissement, se prend en une masse d'abord molle, puis compacte et cristalline. Chauffée fortement à l'air, elle s'enflamme et brûle avec une flamme rouge fuligineuse, en laissant une trace de charbon. Elle se dissout dans environ 135 parties d'eau chaude ; celle-ci laisse à peu près tout déposer par le refroidissement. Elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther froid, elle cristallise en belles aiguilles par l'évaporation spontanée de ces solutions. Elle se dissout très-bien dans les acides étendus qu'elle neutralise parfaitement. Aucun de ses sels ne précipite les solutions ferrique, cuivrique, argentique, calcique ou barytique ; mais le chlorhydrate donne, avec le sublimé corrosif, un précipité blanc, et avec le bichlorure de platine, un sel jaune insoluble. Elle n'est pas précipitée par la noix de galle. Ses propriétés basiques sont si énergiques, qu'étant bouillie avec une solution de sel ammoniac, elle s'empare de l'acide chlorhydrique et met l'ammoniaque en liberté.

Chlorhydrate. — Obtenu en saturant l'acide chlorhydrique étendu par la nouvelle base, il est neutre et cristallise comme le chlorhydrate de morphine. Il est soluble dans l'eau et moins soluble dans un excès d'acide chlorhydrique. Les cristaux de ce sel conservent leur transparence dans le vide sur l'acide sulfurique. Ils se composent de :

$$C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6} + HCl + 2HO.$$

Traité par une solution de sel de platine, il donne un précipité jaune cristallin. Par la chaleur, ce précipité noircit et se décompose. Ce chlorure double contient :

$$C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6} + HCl + PtCl^{2}.$$

Nitrate. — C'est un beau sel, en cristaux gros et transparents, dont la forme cristalline n'a pas été encore déterminée. Il est très-soluble dans l'eau et très-peu soluble dans un excès d'acide. Les cristaux s'effleurissent dans une atmosphère sèche et ne contiennent plus alors que :

$$C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6} + AzO^{5} + HO.$$

Oxalate. — Le sel neutre est très-soluble dans l'eau et cristallise comme le chlorhydrate sous forme d'aiguilles en faisceaux.

Le sel acide est beaucoup moins soluble et cristallise en tablettes minces, transparentes, qui conservent leur éclat dans le vide. Il a pour formule :

$$C^{30}H^{12}Az^2O^6 + 2(C^2O^3, HO).$$

L'acétate est très-soluble et paraît être peu cristallisable.

Voici la méthode suivie par M. Fownes pour préparer cette nouvelle base organique :

On dissout la combinaison ammoniacale desséchée dans le vide, sur l'acide sulfurique, dans un excès de lessive de potasse étendue et bouillante. Au bout de 10 à 15 minutes d'ébullition, la transformation est complète ; la nouvelle substance présente l'aspect d'une huile jaunâtre, pesante, qui se recueille au fond du vase et se solidifie par le refroidissement. On jette la matière sur un filtre ; on la lave avec un peu d'eau froide, et on la dissout dans un excès d'une solution étendue et bouillante d'acide oxalique. La liqueur, filtrée à chaud, dépose, par le refroidissement, des cristaux bruns d'oxalate impur. On lave ce sel, on l'exprime, on le dissout dans l'eau bouillante, et on chauffe la solution pendant quelques minutes avec du charbon animal purifié. Par le refroidissement, le sel se dépose en cristaux parfaitement blancs, qu'on décompose à chaud par l'ammoniaque en excès. On obtient alors l'alcaloïde à l'état de pureté.

L'huile qui sert de point de départ s'obtient le mieux en distillant 500 grammes de son avec 250 gr. d'acide sulfurique et 1500 gr. d'eau. On obtient ainsi 4 grammes d'huile.

M. Fownes donne à ce corps huileux primitif le nom de *furfurole*, et propose les dénominations suivantes :

Huile obtenue par l'action de l'acide sulfurique sur le son :

Furfurole $C^{15}H^6O^6$.

Produit de réaction de l'ammoniaque sur le furfurole :

Furfurolamide $C^{15}H^6AzO^3$.

Alcaloïde obtenu en doublant les éléments du furfurolamide :

Furfurine $C^{30}H^{12}Az^2O^6$.

324. — Sur une combinaison particulière de la morphine avec l'acide sulfurique ; par M. E. Arppe (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 96).

Lorsqu'on dissout la morphine dans un excès d'acide sulfurique et qu'on évapore la liqueur acide jusqu'à ce qu'elle commence à se décomposer, on sépare, en mêlant la masse brunâtre avec de l'eau, un produit blanc qui n'est ni du sulfate de morphine, ni de la morphine.

Ce produit est d'un blanc tirant souvent sur le brun; il se contracte par la dessiccation; il est composé de globules éclatants, sans apparence cristalline. Exposé à l'air il verdit peu à peu; il n'est que peu soluble dans l'eau, et la solution se décompose par l'ébullition, en prenant une couleur d'un vert émeraude. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout facilement et sans altération dans les liqueurs acides (contenant de l'acide sulfurique ou chlorhydrique). Il ne paraît pas former de combinaisons salines.

Les alcalis caustiques et les acides concentrés le décomposent : le corps se détruit en laissant une matière brune.

Les solutions acides sont précipitées par la potasse et l'ammoniaque, et ce précipité abondant est redissous par un excès d'alcali. Elles sont également précipitées par le carbonate d'ammoniaque, mais un excès ne redissout pas le précipité. Ces précipités sont remarquables en ce qu'étant exposés à l'air, ils se changent en peu de temps en un produit d'un vert foncé.

La substance blanche primitive contient de l'acide sulfurique; la proportion en est plus grande que dans le sulfate de morphine. Lorsqu'elle est dissoute dans une liqueur acidulée d'acide chlorhydrique, et qu'on y verse du chlorure de baryum, on ne précipite qu'une partie de l'acide sulfurique, l'autre partie ne peut être éliminée que par la décomposition au moyen du chlore.

Il est impossible de retirer de la morphine de cette substance.

L'analyse élémentaire de ce composé, qui n'est pas sans analogie avec les combinaisons que forme le gaz ammoniac avec l'acide sulfurique anhydre, permet de le représenter par 4 équivalents de morphine et 5 équivalents d'acide sulfurique anhydre :

$$4(C^{35}H^{20}AzO^{6}) + 5SO^{3}.$$

Le corps vert, qui se présente comme un produit de transformation de la substance blanche, contient 5,93 pour 100 d'acide sulfu-

rique, c'est-à-dire les $\frac{2}{5}$ de l'acide sulfurique de la substance blanche.

325. — Recherches concernant les alcalis organiques; par M. Ch. Gerhardt (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1105).

Lorsqu'on verse de l'acide nitrique sur de la brucine pure, elle se colore en rouge foncé, en même temps qu'il se développe un gaz odorant et inflammable : le mélange s'échauffe beaucoup; mais si on laisse l'action s'accomplir sans l'aide de la chaleur artificielle, il ne se dégage aucune trace de vapeurs nitreuses ni d'acide carbonique, le produit se prend en masse par le refroidissement, et présente alors une teinte orangée; l'eau le dissout avec une couleur rouge; l'alcool le dissout fort peu à froid, bien mieux à l'ébullition, et l'abandonne par l'évaporation sous forme cristalline; l'éther ne le dissout guère. C'est à l'aide de ces dissolvants qu'on parvient à l'obtenir assez pur.

L'analyse de ce corps conduit à la formule :

$$C^{42}H^{23}Az^{3}O^{16}.$$

Ce composé fait explosion quand on le chauffe, sa production s'accompagne en outre d'un dégagement de gaz qui consiste, suivant M. Gerhardt, en *éther nitreux*. Ce chimiste ne manque pas d'établir l'équation de la manière suivante :

1 équivalent de brucine et 2 équivalents d'acide nitrique renferment les éléments du corps rouge et ceux de l'éther nitreux :

$$C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8} + 2AzO^{5}, HO = \underbrace{C^{42}H^{23}Az^{3}O^{16}}_{\text{Corps rouge.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}O, AzO^{3}}_{\text{Éther nitreux.}},$$

Si l'on abandonne le corps rouge dans l'acide nitrique excédant, il se convertit après quelques heures en un corps jaune détonant.

En annonçant la production de l'éther nitreux aux dépens de l'acide nitrique et de la brucine, M. Gerhardt paraît avoir commis encore une grosse erreur. Voici ce que M. Liebig publie à ce sujet : « L'hiver dernier je pris le parti de répéter les expériences de « M. Gerhardt; je reconnus qu'à une douce chaleur la brucine se « dissout avec dégagement d'un gaz qui brûle en donnant une flamme « bleue verdâtre. Favorisé par le froid qui régnait alors, je parvins « à condenser une partie de ce gaz. L'éther nitreux bout à 16°5, et

« surnage l'eau. Le produit obtenu de la brucine représentait un « liquide non miscible à l'eau qui tombait au fond de l'acide ni- « trique étendu, et qui, par conséquent, était plus pesant que « l'eau. Il entrait en ébullition de 70 à 75°. Le gaz fourni par ce « corps était absorbé facilement par les acides hydrochlorique et « nitrique. Comme on le voit, toutes ces propriétés se réunissent « pour autoriser à conclure que le produit de la décomposition de la « brucine, par l'acide nitrique, ne peut être confondu avec l'éther « nitreux. »

326. — Sur la composition de la bébéerine; par MM. Douglas Maclagan et Th. Tilley (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 105).

MM. Maclagan et Tilley ont repris l'étude de la bébéerine qu'ils ont cherché à obtenir aussi pure que possible et exempte de tanin. Pour cela, ils précipitent la solution du sulfate par l'ammoniaque, lavent le précipité et le mélangent avec de l'oxyde de plomb récemment préparé; ce magma épais est desséché au bain d'eau, et la bébéerine est enlevée par l'alcool absolu. Après l'évaporation de la liqueur, l'alcaloïde reste sous forme d'une masse jaune orange résineuse. Dans cet état, il n'est pas tout à fait pur, il est mêlé de *sipéerine;* pour le purifier, on pulvérise la substance, on la traite à diverses reprises avec de l'éther pur; ce qui se dissout est de la bébéerine pure. Après l'évaporation de l'éther, la bébéerine reste sous forme d'une masse amorphe, homogène, d'un jaune pâle; elle est incristallisable, très-soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther, et insoluble dans l'eau. Elle ne donne pas de quinoléine par la potasse; elle forme des sels incristallisables.

L'analyse de la bébéerine libre et celle de la combinaison qu'elle forme avec le bichlorure de platine, ont montré qu'elle est isomère de la morphine que MM. Maclagan et Tilley représentent par :

$$C^{35}H^{20}AzO^{6}.$$

La bébéerine possède des propriétés fébrifuges.

327. — Recherches sur la salicine; par M. Piria (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 257).

Le travail que M. Piria a publié sur la salicine offre une magni-

fique étude du mode de combinaison et de réaction, des substances organiques les plus complexes.

On est depuis plusieurs années familiarisé avec la disposition de certains groupements moléculaires, et quelques-unes de leurs variations désormais soumises à des règles simples, permettent de suivre le groupement primitif à travers les métamorphoses que lui impriment les réactifs les plus énergiques. La permanence se déduit des mutations elles-mêmes. Les travaux persévérants de MM. Dumas, Liebig, Regnault, Laurent et Malaguti ont fixé dans le souvenir des chimistes des exemples qu'il serait inutile de rappeler.

Mais lorsqu'au lieu de groupements simples il s'agit de substances complexes; lorsqu'à la place d'un carbure d'hydrogène, d'un éther ou d'un acide volatil, il s'agit d'un principe organique, qui, sous l'effort des réactions, se résout en une multitude de produits secondaires, il est rare que les faits nombreux et confus qui se manifestent ainsi puissent se rattacher les uns aux autres et se coordonner en vue d'un principe général. L'étude des corps gras a précédé l'étude des autres corps dans cette voie difficile. La préexistence de deux groupements distincts, la glycérine et le corps gras proprement dit, se confirme chaque jour, et fournit un moyen simple de relier entre eux et de disposer sur deux lignes continues les produits multiples qui dérivent de la stéarine, de l'oléine et de leurs congénères.

Les recherches de M. Piria sur la salicine sont du même ordre.

Ses résultats ne permettent guère de douter que la salicine ne soit la *combinaison intime* de deux matières différentes qui préexistent et, sous l'influence des réactifs, fournissent chacune les produits de décomposition qui lui sont propres.

Les travaux de cette nature assurent à la chimie organique un avenir de découvertes brillantes et utiles. Mais ils ne peuvent se constituer par quelques faits isolés, surpris au hasard. Des réactions nombreuses et délicates se produisent; suivies avec patience, soigneusement contrôlées les unes par les autres, elles réclament les notions de chimie organique les plus variées et l'appui constant d'analyses rigoureuses.

On jugera par l'extrait du travail de M. Piria de la manière habile dont il a su satisfaire à ces conditions difficiles.

Décomposition de la salicine au moyen de la synaptase.

On délaie 50 parties de salicine, bien pulvérisée, dans 200 parties d'eau distillée, et l'on ajoute à ce mélange 3 parties environ de sy-

naptase préparée d'après la méthode de Robiquet. On introduit le tout dans un flacon, on l'agite bien et on le chauffe dans un bain d'eau tiède à une température qui ne dépasse pas 40 degrés. La salicine se décompose à mesure qu'elle se dissout, et au bout de dix à douze heures elle est complétement transformée en sucre de raisin et en une substance nouvelle que M. Piria appelle *saligénine*.

La saligénine est représentée dans sa composition par $C^{14}H^{8}O^{4}$: en réunissant 1 équivalent de sucre de fruit et 1 équivalent de saligénine, on retrouve tous les éléments de la salicine :

Sucre de fruit....	$C^{12}H^{10}O^{10}$
Saligénine.....	$C^{14}H^{8}O^{4}$
Salicine.....	$C^{26}H^{18}O^{14}$.

Si l'on fait usage des proportions indiquées, l'eau n'étant pas suffisante pour tenir en dissolution toute la saligénine qui est formée, une grande partie de celle-ci se sépare et cristallise en petits rhomboèdres groupés ensemble. Pour extraire le reste après avoir séparé les cristaux, on agite l'eau mère avec son volume d'éther, on répète le même traitement une deuxième fois, et l'on évapore les solutions éthérées réunies dans un bain d'eau chaude. Le résidu de l'évaporation se prend par le refroidissement en une masse blanche et cristallisée en larges lames nacrées qui ont une grande ressemblance avec la cholestérine. On sèche le produit entre plusieurs doubles de papier joseph, on le dissout dans une petite quantité d'eau bouillante, et on le fait cristalliser une deuxième et une troisième fois. La saligénine est alors parfaitement pure.

Au lieu de synaptase, on pourrait employer une émulsion d'amandes douces; la décomposition aurait lieu de même; cependant, les résultats obtenus par ce moyen n'ont jamais été satisfaisants, car la solution éthérée se chargeant de l'huile grasse des amandes, donne, après l'évaporation, un produit impur plus ou moins coloré.

En chauffant la solution aqueuse, après en avoir séparé la saligénine, la synaptase qu'elle contient se coagule. La liqueur, par une évaporation ménagée, laisse un sirop épais de saveur douce, qui, abandonné à lui-même pendant quelques jours, cristallise en mamelons blancs et opaques. Cette matière, mise en contact avec de la levure de bière, ne tarde pas à fermenter, et possède tous les caractères du sucre de raisin parfaitement pur.

La saligénine cristallise quelquefois en tables nacrées, de forme rhomboïdale, grasses au toucher, et d'une beauté remarquable, ou bien en petits rhomboèdres incolores. D'autres fois, elle cristallise en petites masses d'un blanc opaque, composées de lamelles microscopiques irisées et très-brillantes. Lorsqu'elle se dépose par le refroidissement d'une solution saturée et chaude, elle affecte toujours la forme de tables. Par l'évaporation spontanée, au contraire, elle se solidifie en masses opaques.

La saligénine exige pour se dissoudre quinze fois son poids d'eau à la température de 22 degrés, mais elle est soluble presqu'en toutes proportions dans l'eau bouillante. Sa solution aqueuse est un peu épaisse et mousse par l'agitation, comme le ferait une dissolution de savon ou d'albumine. La saligénine est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; ce dernier liquide l'enlève même à sa dissolution aqueuse. Les acides étendus transforment la saligénine en salirétine à l'aide de la chaleur, et cette métamorphose est beaucoup plus rapide que celle de la salicine dans les mêmes circonstances.

L'acide nitrique dilué lui fait éprouver une autre espèce d'altération : même à froid, le liquide devient rouge foncé, et en même temps on aperçoit des gouttelettes d'une matière résineuse qui nagent dans la liqueur. En y ajoutant de l'eau, on précipite une nouvelle quantité de cette même substance, et, bientôt après, la solution répand une odeur aromatique et agréable d'hydrure de salicyle. Après avoir été saturée par du marbre en poudre, elle colore en violet foncé le perchlorure de fer. Le liquide neutre de l'expérience précédente, soumis à la distillation, fournit une eau laiteuse et jaunâtre dont l'odeur aromatique rappelle l'hydrure de salicyle. Ce liquide abandonne par le refroidissement un corps cristallisé en longues aiguilles, que M. Piria n'a pas encore étudié.

Quand on expose de la saligénine dans le vide, à côté de l'acide sulfurique concentré, elle ne perd pas d'eau, mais se volatilise en petite partie; la surface de l'acide se couvre d'une pellicule rouge cramoisi.

Lorsqu'on chauffe la saligénine, elle fond en un liquide transparent et incolore, qui, en se refroidissant, se solidifie en une masse cristalline. Si, dans cette matière fondue, on plonge un thermomètre, celui-ci reste stationnaire à 82 degrés pendant toute la durée de la solidification. En chauffant de la saligénine à la température de 100 degrés pendant un temps assez long, une petite quantité de

matière se volatilise et se sublime sur le dôme de la cornue en lames blanches très-déliées, brillantes et irisées; en chauffant davantage, elle commence à s'altérer en dégageant des vapeurs d'eau et d'hydrure de salicyle. La production de ce dernier composé est due sans doute à l'action de l'oxygène de l'air sur la saligénine. Si l'on élève la température jusqu'à 140 ou 150 degrés en chauffant la matière dans un bain d'huile, elle s'épaissit, et, en se refroidissant, ne se solidifie qu'avec beaucoup de lenteur ; plus on chauffe, et plus elle perd la propriété de cristalliser par le refroidissement. Enfin, en prolongeant l'action de la chaleur, elle finit par se convertir en une matière résineuse, translucide, d'un jaune de succin, et ayant tous les caractères de la salirétine.

A la température ordinaire, la potasse n'altère pas d'une manière sensible la saligénine; cependant elle paraît s'y combiner. Du moins, si, après avoir ajouté quelques gouttes de potasse caustique à une solution de saligénine, on agite le mélange avec l'éther, et qu'on évapore la solution éthérée, on n'obtient pas la moindre trace de résidu; mais, en neutralisant l'alcali par un acide, on peut en extraire beaucoup de saligénine au moyen de l'éther.

Fait-on bouillir pendant quelque temps une solution aqueuse de saligénine, à laquelle on a ajouté de la potasse caustique, la matière organique se transforme peu à peu en résine, et celle-ci se précipite lorsqu'on verse un acide dans la liqueur. Enfin, quand on chauffe de la saligénine avec la potasse solide, le mélange fond, dégage du gaz hydrogène et blanchit en même temps.

En dissolvant le résidu et en neutralisant l'alcali par l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité en flocons cristallins, qui, étant recueillis et purifiés par des cristallisations répétées, présentent les caractères et les réactions de l'acide salicylique.

L'ammoniaque dissout la saligénine à froid sans l'altérer d'une manière sensible; mais si l'on abandonne sa solution au contact de l'air, elle se colore en vert au bout de quelques heures. Cette coloration pourtant est très-peu stable. Les acides la détruisent à l'instant en la faisant passer au rose; les alcalis la rétablissent à l'état primitif. En faisant bouillir la solution pendant quelques instants, sa couleur verte disparaît pour reparaître de nouveau à mesure qu'elle se refroidit.

Plusieurs corps oxydants transforment la saligénine en hydrure de salicyle à l'aide de la chaleur. L'acide chromique, le bichromate de

potasse, l'oxyde d'argent, jouissent de cette propriété à un haut degré. L'oxyde rouge de mercure, au contraire, est sans action, et un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique dilué ne produit que de l'acide carbonique et de l'acide formique sans traces d'hydrure. Cette dernière circonstance explique assez pourquoi on n'obtient pas d'hydrure de salicyle, en traitant la salicine par le même mélange.

La saligénine ne s'altère pas à l'air libre, du moins à la température ordinaire; mais si on l'expose au contact de l'air, après l'avoir mélangée avec du noir de platine, elle en absorbe l'oxygène et se convertit rapidement en hydrure de salicyle. En broyant le mélange dans un mortier, il se dégage à l'instant même l'odeur caractéristique de l'hydrure, et au bout de quelque temps toute la saligénine est décomposée. Cette transformation s'explique sans difficulté : la formule de la saligénine étant $C^{14}H^{8}O^{4}$, elle ne diffère de l'hydrure de salicyle $C^{14}H^{6}O^{4}$ que par 2 équivalents d'hydrogène. L'oxygène de l'air transforme donc la saligénine en hydrure de salicyle, en lui enlevant cet excès d'hydrogène à l'état d'eau; il ne se forme pas d'acide carbonique dans cette réaction.

La solution aqueuse de saligénine n'est pas altérée par le nitrate et par l'acétate de plomb neutre, ni par les sels de cuivre, de chaux, de baryte, par le sublimé corrosif, par l'émétique, par le nitrate d'argent. Le sous-acétate de plomb y fait naître un précipité blanc et très-peu abondant, qui consiste en une combinaison de saligénine et d'oxyde de plomb dont les proportions varient.

Le sesquichlorure de fer, et en général les sels de sesquioxyde de ce même métal, développent dans sa solution aqueuse une couleur bleue d'indigo très-riche, qui se détruit promptement sous l'influence des acides, du chlore et de la chaleur. Avec des solutions alcooliques ou éthérées il ne se produit pas de coloration en bleu. Ainsi la réaction des persels de fer sur la saligénine n'a lieu qu'autant que les matières réagissantes sont dissoutes dans l'eau.

La saligénine soumise à l'action du chlore est attaquée avec une facilité extraordinaire. Il y a dégagement d'acide chlorhydrique et production d'une matière résineuse jaune, qui peu à peu devient rouge et enfin se solidifie en se transformant en une masse de petits cristaux. Cette dernière à son tour se liquéfie de nouveau et redevient rouge sous l'influence prolongée du chlore gazeux.

Le brome agit comme le chlore et donne naissance à des produits analogues.

La saligénine se transforme en salirétine en perdant 2 équivalents d'eau. La perte se fait de 120 à 130 degrés.

Saligénine.....	$C^{14}H^{8}O^{4}$
— 2 équivalents d'eau...	$-H^{2}O^{2}$
= Salirétine.....	$C^{14}H^{6}O^{2}$.

La salirétine est, par conséquent, isomérique avec l'essence d'amandes amères et la benzoïne.

En faisant passer du chlore dans une dissolution concentrée de saligénine, le liquide se trouble à l'instant même, et commence à déposer une espèce de résine liquide dont la couleur est jaune d'abord, mais devient rouge ensuite; pour favoriser la réaction, il est avantageux d'introduire le liquide dans un flacon bouché à l'émeri; on y fait passer le courant de chlore, et on agite le mélange pour faciliter l'absorption du gaz. La solution se charge peu à peu d'acide chlorhydrique; sa température s'élève de quelques degrés; enfin on voit apparaître un dépôt cristallin blanc et volumineux dans le sein du liquide, et en même temps le corps résineux se solidifie en une masse cristalline d'un jaune orangé. Le produit principal de la réaction est solide et cristallisé; mais il renferme des quantités variables d'une matière oléagineuse rougeâtre, qui communique sa couleur à toute la masse.

La purification de ce corps cristallisé présente des difficultés; la méthode qui paraît la plus convenable consiste à soumettre le produit brut à des distillations répétées sur l'acide sulfurique concentré. La plus grande partie de la matière oléagineuse est ainsi charbonnée et détruite, avec dégagement abondant d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux. Le corps cristallisé distille, au contraire, sans avoir éprouvé aucune espèce d'altération. Après trois ou quatre distillations sur l'acide sulfurique, le produit, qui d'abord était presque rouge, est à peine jaunâtre. On le fond dans l'eau bouillante en agitant le mélange et en renouvelant l'eau aussi longtemps qu'elle se colore en pourpre; on le laisse alors solidifier, et on le distille seul deux ou trois fois.

Cette substance, récemment préparée, se présente en masse cristalline, demi-transparente et presque incolore. Son odeur est désagréable et persistante; abandonnée en vase clos à la température ordinaire, on la trouve, au bout d'un certain temps, sublimée en

partie, en très-petites aiguilles cristallines qui restent attachées sur les parois du vase et sur les morceaux de la substance même.

Elle est presque insoluble dans l'eau, à la température ordinaire, et se dissout à peine dans l'eau bouillante ; elle est au contraire très-soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans les huiles grasses et volatiles, et dans la potasse caustique. L'ammoniaque la dissout aussi ; la dissolution qui en résulte est jaune et donne, par l'évaporation spontanée, des cristaux de la même couleur.

A la température de 58 degrés elle fond en un liquide transparent qui, par la couleur et par l'aspect, ressemble à l'huile d'olive et cristallise en se refroidissant ; à 256 degrés elle bout et se volatilise sans que la température s'élève davantage pendant toute la durée de la distillation. Vers la fin elle noircit un peu et laisse pour résidu une trace insignifiante de charbon. Sa vapeur s'allume facilement et brûle avec une flamme verte sur les bords, en répandant des vapeurs d'acide chlorhydrique.

On voit par tous ces caractères que la substance en question n'est autre chose que de l'acide chlorophénisique. Sa composition élémentaire, déterminée par M. Piria, conduit exactement à la formule de cet acide :

$$C^{12}H^{2}Cl^{3}O, HO.$$

Action du chlore sur la salicine. — Le chlore sec forme une matière rouge, de la consistance de la térébenthine, lorsqu'il agit sur la salicine cristallisée ; mais si cette dernière est délayée dans l'eau, (4 parties d'eau et 1 partie de salicine) et qu'on dirige sur elle un courant de chlore humide, il se fait une dissolution de la salicine, la liqueur jaunit, se trouble, fournit un dépôt cristallin et nacré qui augmente de plus en plus. Le corps nouveau qui se forme ainsi et que M. Piria nomme à très-juste titre *chlorosalicine*, se représente par une composition analogue à celle de la salicine, mais dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène se trouve remplacé par 1 équivalent de chlore.

La chlorosalicine fixe en outre 4 équivalents d'eau que la chaleur enlève de 100 à 110 degrés.

Ainsi la salicine s'exprimant par

$$C^{26}H^{18}O^{14},$$

la chlorosalicine s'exprime par :

$$C^{26}H^{17}ClO^{14} + 4HO.$$

La synaptase réagit de la façon la plus curieuse sur la chlorosalicine, elle la dédouble en sucre de raisin et en un composé nouveau : *la chlorosaligénine*, qui est exactement à la saligénine ce que la chlorosalicine est à la salicine.

L'action plus prolongée du chlore engendre la *bichlorosalicine*, qui se représente par :

$$C^{26}H^{16}Cl^{2}O^{14} + 2HO.$$

2 équivalents d'eau peuvent être enlevés par la chaleur.

La synaptase agit encore ici, comme à l'égard de la salicine et de la chlorosalicine.

L'action ultime du chlore ne s'obtient qu'en chauffant l'eau dans laquelle on a introduit la salicine, ou plutôt la bichlorosalicine. On aboutit ainsi à une substance cristalline comme les deux précédentes, et qui a pour composition :

$$C^{26}H^{15}Cl^{3}O^{14} + 2HO.$$

La synaptase paraît réagir encore comme précédemment.

L'existence des produits chlorés de la salicine est inséparable, comme on vient de le voir, de produits chlorés correspondants, formés par la saligénine : M. Piria n'a pas cherché à les obtenir par l'action directe du chlore sur la saligénine. Ces produits chlorés présentent des rapports très-suivis, dans leurs propriétés, avec les principes hydrogénés qui leur servent d'origine. M. Piria indique avec soin les analogies et les différences. Au nombre de ces dernières, il signale l'action de l'acide sulfurique concentré, qui, mis en contact avec la chlorosaligénine, lui communique une couleur verte très-belle et très-intense, tandis qu'avec la saligénine la coloration est rouge.

La saligénine et les produits chlorés qui en dérivent ont tous la propriété de se changer en résine au contact des acides. Il est probable que ces matières résineuses chlorées possèdent avec la salirétine les mêmes relations que la saligénine et ses composés chlorés.

Action de l'acide nitrique sur la salicine. — L'acide nitrique donne naissance à plusieurs produits lorsqu'il agit sur la salicine : ces produits diffèrent surtout suivant la concentration de l'acide. M. Piria se propose de donner une étude complète des réactions qui s'établissent entre la salicine et l'acide nitrique. Il se borne aujourd'hui à l'étude d'un composé fort intéressant qu'il nomme *hélicine*.

Pour préparer l'hélicine, on mêle une partie de salicine en poudre fine avec 10 parties d'acide nitrique à 20 degrés Baumé. On agite le mélange de temps en temps et on l'abandonne à lui-même, dans un vase ouvert; ordinairement la dissolution n'est complète qu'au bout de vingt-quatre heures. Le liquide qui en résulte est jaune et répand une odeur aromatique d'hydrure de salicyle. En même temps se forme une cristallisation abondante d'hélicine. La salicine donne les deux tiers de son poids d'hélicine.

La formation d'hydrure de salicyle qui se remarque dans cette circonstance semble due à une réaction secondaire qu'exerce l'acide nitrique sur l'hélicine.

L'hélicine cristallise en petites aiguilles blanches et très-fines; elle n'a pas d'odeur; sa saveur rappelle celle de la salicine. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau chaude. L'alcool la dissout mieux que l'eau ; elle est insoluble dans l'éther.

Elle n'agit pas sur les solutions métalliques ni sur les solutions terreuses. Elle laisse échapper de l'eau à 100 degrés ; à 175 degrés elle fond en un liquide transparent. L'application prolongée de la chaleur la maintient à l'état liquide, même après un complet refroidissement. Elle est alors devenue insoluble.

Une solution de potasse dédouble l'hélicine en sucre et en hydrure de salicyle. La baryte, la chaux, l'ammoniaque possèdent une tendance analogue, ainsi que les carbonates alcalins. Les acides agissent encore dans le même sens.

Enfin la synaptase et la levure de bière elle-même, dédoublent aussi l'hélicine. Cette substance remarquable se laisse représenter dans sa composition par du sucre et de l'hydrure de salicyle :

Sucre	$C^{12}H^{10}O^{10}$
Hydrure de salicyle	$C^{14}H^{6}O^{4}$
Hélicine	$C^{26}H^{16}O^{14}$.

Elle se comporte en effet exactement comme une combinaison de ces deux principes.

L'hélicine hydratée renferme en outre 3 équivalents d'eau :

$$C^{26}H^{16}O^{14} + 3HO.$$

Lorsque l'acide nitrique a été moins concentré et qu'il ne marque que 12 degrés Baumé, il se forme une substance différente de la

précédente; M. Piria l'appelle *hélicoïdine*. Elle se décompose, sous l'influence de la synaptase, en sucre, hydrure de salicyle et saligénine. De sorte qu'on peut la considérer comme un terme intermédiaire à la salicine et à l'hélicine.

L'hélicine humectée d'eau et introduite dans un flacon de chlore se laisse modifier aussi simplement que la salicine. La chlorohélicine dont M. Piria décrit les propriétés singulières, se dédouble au contact de la synaptase, des alcalis, ou des acides, en sucre et chlorure de salicyle.

La bromohélicine se produit aussi sans difficulté.

C'est à regret que nous avons abrégé le travail considérable de M. Piria : les faits curieux, inattendus, s'y succèdent avec une admirable netteté. Il faudrait fermer les yeux à l'évidence pour ne pas reconnaître les prédispositions moléculaires qui existent soit dans la salicine, soit dans l'hélicine. Mais doit-on déclarer que la première de ces substances est une combinaison de sucre et de saligénine, et la seconde une combinaison de sucre et d'hydrure de salicyle? On repoussera cette conclusion naturelle, si l'on ne veut pas admettre que les principes organiques ont un mode de combinaison spéciale, de *combinaison intime* dans laquelle il ne faut plus s'attendre à trouver les aptitudes réactives des substances minérales. Dans le cas contraire, on acceptera le travail de M. Piria comme un des exemples les plus parfaits de l'union de plusieurs groupements organiques.

C'était jusqu'ici par voie synthétique qu'on arrivait surtout à prendre un sentiment exact du principe de *combinaison intime*. Il fallait voir disparaître les propriétés antagonistes du chlore, du soufre, de l'acide sulfurique dans leurs combinaisons organiques les plus simples pour comprendre comment les éléments s'unissent et s'effacent en constituant des groupements supérieurs. Le travail de M. Piria a l'avantage de montrer comment on pénètre dans ces mêmes groupements les plus complexes, comment on les dédouble, comment on les réduit en séries secondaires où se retracent en partie les dispositions primitives.

328. — Sur quelques propriétés de l'asparagine ; par M. Piria (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 635).

En continuant ses recherches sur l'asparagine, M. Piria a d'abord

confirmé ses anciens résultats qui ont établi la conversion de cette substance en acide succinique; il a reconnu en outre qu'elle déplace l'acide acétique de sa combinaison avec l'oxyde de cuivre; quand on la fait bouillir avec une dissolution aqueuse d'acétate de cuivre, il se forme un précipité cristallin qui se représente par :

$$C^8Az^2H^7O^5, CuO,$$

l'asparagine étant :

$$C^8Az^2H^7O^5, HO.$$

L'hydrogène sulfuré sépare de nouveau l'asparagine avec toutes ses propriétés.

En faisant agir l'acide nitreux, à la température ordinaire, sur l'asparagine et l'acide aspartique, M. Piria a obtenu un dégagement d'azote pur, et en même temps il s'est formé de l'acide malique. Comme l'acide nitreux a dû agir ici sur les éléments de l'ammoniaque, on est porté à considérer l'asparagine et l'acide aspartique comme des combinaisons d'acide malique et d'ammoniaque; en effet, la composition s'accorde remarquablement avec cette hypothèse.

L'asparagine se représente par :

$$\underset{\text{Asparagine ou malamide.}}{C^4AzH^4O^3} + 2HO = \underset{\text{Malate d'ammoniaque.}}{C^4H^2O^4, AzH^3, HO.}$$

L'asparagine correspond ainsi à l'oxamide. Quant à l'acide aspartique, il correspond à l'acide oxamique, et dérive du bimalate d'ammoniaque par l'élimination de 1 équivalent d'eau :

$$\underset{\text{Bimalate d'ammoniaque.}}{C^4H^2O^4, HO + C^4H^2O^4, AzH^3, HO} = \underset{\text{Acide aspartique libre.}}{C^8H^7AzO^8} + 2HO.$$

L'acide déliquescent, signalé par M. Liebig, dans le traitement de l'asparagine ou de l'acide aspartique, par l'acide hydrochlorique concentré, n'est autre chose que de l'acide aspartique retenant une très-petite quantité d'acide hydrochlorique, ce qui le rend excessivement soluble et déliquescent.

329. — Sur les propriétés optiques de l'amygdaline, de l'acide amygdalique, des amygdalates et des produits résultant de l'action des bases fixes sur la salicine; par M. Bouchardat (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1174).

M. Bouchardat a étendu, aux substances qu'il indique dans le titre de son travail, l'étude optique qu'il a déjà faite sur plusieurs produits organiques. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. IX, p. 213. *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 298.)

L'acide amygdalique, les amygdalates et l'amygdaline dévient à gauche les rayons de la lumière polarisée; le pouvoir rotatoire est plus considérable dans l'acide amygdalique que dans l'amygdaline qui lui donne naissance.

L'acide tartrique et l'acide amygdalique sont les seuls acides qui, jusqu'ici, agissent sur la lumière polarisée. L'acide tartrique, dissous, exerce la rotation à droite, et l'acide amygdalique à gauche.

M. Bouchardat a reconnu en outre que le pouvoir rotatoire de l'acide amygdalique ne changeait pas avec la proportion d'eau qui sert à le dissoudre. Ainsi, une solution d'acide ayant une rotation égale à — 13, fut étendue de son volume d'eau. Le pouvoir observé se représenta alors par — 6,5. L'acide tartrique, au contraire, se trouve singulièrement modifié dans ses propriétés optiques par les proportions d'eau; on se rappelle que M. Biot, en étudiant ces circonstances remarquables, a pu en conclure que l'eau et l'acide tartrique entraient dans des relations chimiques qui variaient constamment avec la proportion d'eau.

Quant aux produits dérivés de la salicine, hydrure de salicyle, saligénine, salirétine et acide salicylique, ils sont sans action sur la lumière polarisée, bien différents en cela de la salicine, qui dévie fortement à gauche.

330. — Sur les principes constitutifs du lecanora parella; par M. E. Schunck (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 257).

Le lichen, connu sous le nom de *lecanora parella*, est employé à la fabrication de l'orseille. M. Schunck a déjà découvert, parmi les principes colorants qu'il renferme, une substance particulière qu'il a appelée *lécanorine*. Il revient aujourd'hui sur cette étude avec plus de détails, et ajoute des faits nouveaux en même temps que des indications plus précises.

Voici quelles sont les méthodes dont il a fait usage pour extraire les principes colorants du lecanora parella.

Le lichen a été mis en digestion avec de l'éther; le produit de ce traitement, soumis à l'évaporation, a fourni un résidu d'un blanc verdâtre, souvent d'un reflet vert foncé à la surface, d'une odeur faible particulière et d'une saveur âcre et désagréable. En l'examinant de plus près, on le voyait recouvert de petits cristaux brillants d'un nouveau corps que M. Schunck nomme *parelline*, ou acide *parellique*.

L'eau bouillante ne disssolvait qu'une petite quantité de ce résidu. Le liquide filtré rougissait le papier de tournesol, avait une odeur âcre, brûlante, un peu astringente, et laissait déposer, par le refroidissement, des flocons d'acide lécanorique et d'éther lécanorique (pseudoérythrine).

Par l'évaporation, la liqueur donnait encore un peu d'éther lécanorique, et laissait ensuite un résidu brun de saveur douceâtre et astringente. Cette saveur douce provenait d'une petite quantité d'orcine formée par la décomposition de l'acide lécanorique; la saveur astringente était due à une espèce de tanin qui prenait un aspect brun résiniforme lorsque la liqueur était évaporée à l'air, à une température élevée.

Le résidu éthéré fut lavé à froid par l'alcool et l'éther, afin de dissoudre la substance colorante verte; il fut ensuite repris par l'alcool bouillant additionné d'un peu de charbon animal. Par le refroidissement de l'alcool, il se déposait une matière blanche cristalline, consistant quelquefois en acide lécanorique pur; mais le plus souvent en un mélange d'acide lécanorique et d'acide parellique.

La liqueur d'un vert foncé, qu'on obtient en lavant le résidu à froid par l'alcool et l'éther, donne, par l'évaporation, une masse d'un vert foncé, qui, étant de nouveau traitée par l'alcool, fournit en même temps que les acides lécanorique et parellique, une petite quantité d'une matière grasse infusible, non cristalline, d'un blanc verdâtre, qui s'attache à l'acide lécanorique, même après des cristallisations répétées. Outre cette matière grasse, la liqueur alcoolique contient encore deux autres matières grasses mêlées avec les acides lécanorique et parellique. Ces deux derniers sont séparés en traitant le résidu de la solution alcoolique évaporée, par la baryte caustique, qui dissout seulement ces deux acides et laisse les matières grasses.

Le résidu, insoluble dans l'eau de baryte, fut, après le lavage par

l'eau, redissous dans l'alcool et traité par une solution alcoolique d'acétate plombique qui produisit un précipité gris verdâtre. Le liquide filtré devint laiteux par une addition d'eau, et laissa peu à peu déposer une graisse verdâtre ou brunâtre très-fusible, qui se ramassait en gouttelettes sur la liqueur bouillante. Le précipité plombique fut décomposé par l'acide chlorhydrique bouillant, qui sépara une graisse brune ou d'un vert foncé, moins fusible que la précédente; mais cependant fusible dans l'eau bouillante.

La liqueur obtenue, en traitant par l'alcool bouillant le lichen, déjà épuisé par l'éther, donna, par l'évaporation, un résidu d'un vert foncé et en partie brun. Ce résidu avait une saveur amère, sans être âcre ni astringente. Toute la masse fut, en vases clos, traitée par l'alcool froid, qui dissolvait une grande partie de la chlorophylle en même temps que les deux graisses fusibles précédemment indiquées, et un peu d'acide parellique. Le résidu, moins foncé que précédemment, fut ensuite traité par une quantité d'alcool bouillant suffisante pour le dissoudre. La solution fut lentement refroidie. Au bout de quelques heures, le fond du vase était couvert d'une grande quantité d'une matière floconneuse d'un blanc verdâtre. C'était là la matière grasse infusible mentionnée plus haut, mêlée de petits cristaux brillants, réguliers, verdâtres, d'acide parellique. Ces cristaux ne peuvent être purifiés sans perte lorsqu'on veut enlever, par l'alcool froid, la matière grasse dont ils sont enveloppés. Dissous dans l'alcool bouillant, ils laissent déposer l'acide, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles blanches. La matière grasse blanche qui s'était séparée en même temps que les cristaux, fut purifiée en la dissolvant de nouveau dans l'alcool et en filtrant la solution; elle se sépara, par le refroidissement, sous forme de flocons blancs, sans trace de cristaux. Dans la solution alcoolique, d'où les cristaux et la matière grasse avaient été séparés, l'eau produisait un précipité blanc verdâtre, composé d'acide parellique et de deux graisses fusibles. L'eau se colorait en même temps en jaune brun. Par l'évaporation, il se déposa, à la surface de la liqueur et aux parois du vase, une substance brune, insoluble dans l'eau. En traitant le résidu brunâtre et poisseux par l'eau, cette substance resta insoluble; la solution ainsi obtenue laissa, par l'évaporation dans le vide, une substance brune gluante, qui, longtemps maintenue sur l'acide sulfurique, se dessécha et devint cassante. Cette substance a une saveur amère et ressemble au principe extractif. Elle paraît être un

produit de décomposition de l'acide parellique. Par la combustion, elle laisse une quantité considérable de cendres formées de chlorure de sodium, d'un peu de sulfate de soude, de carbonate et phosphate de chaux.

En traitant le lichen par l'eau bouillante et filtrant la liqueur chaude, celle-ci laissa déposer une matière pulvérulente, ressemblant assez à l'inuline. Cette matière, séparée par décantation de la liqueur surnageante, fut lavée avec de l'eau, puis traitée par une lessive alcaline : la solution alcaline filtrée fut précipitée par un acide. La liqueur où le sédiment s'étant formé laissa, par l'évaporation, une matière gommeuse d'un brun foncé.

De sorte qu'en résumé les différents traitements auxquels M. Schunck a soumis le lecanora parella, lui ont permis de constater la présence :

1° De la lécanorine ou acide lécanorique ;
2° De la parelline ou acide parellique (substance nouvelle) ;
3° D'une matière grasse infusible ;
4° De deux huiles ;
5° De l'inuline ;
6° D'une matière astringente analogue au tanin.

Ces principes, et quelques composés qui s'y rattachent, ont fourni matière à plusieurs observations intéressantes.

Acide lécanorique.

MM. Rochleder et Heldt ont, avec raison, proposé de donner à la lécanorine le nom d'acide lécanorique. Ce corps a les propriétés suivantes : Il est très-peu soluble dans l'eau ; 1 partie se dissout dans 2500 parties d'eau bouillante ; par le refroidissement, il se dépose sous forme de très-petits cristaux. 1 partie se dissout dans 15 parties d'alcool bouillant de 0,80 et dans 150 parties d'alcool de même densité à 15°,5. 1 partie se dissout dans 80 parties d'éther à 15°,5. Ces solutions rougissent sensiblement le papier de tournesol. L'acide lécanorique se dissout dans les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique. Sa solution dans l'eau de baryte ou de chaux se coagule, suivant MM. Rochleder et Heldt, par l'addition de l'alcool. Le coagulum est jaune ; il n'est pas décomposé lorsqu'on le chauffe avec le liquide alcoolique, et se redissout dans l'eau sans ré-

sidu. Les lécanorates alcalins ne sont pas coagulés par l'alcool. Bouilli avec l'acide nitrique, l'acide lécanorique se décompose avec formation d'acide nitreux, sans que la liqueur rougisse ; la réaction conduite à son terme donne de l'acide oxalique. Humecté avec un peu d'acide sulfurique étendu, et mis pendant quelques heures dans un endroit chaud, l'acide lécanorique est changé en orcine aussi complétement que par les alcalis. L'acide acétique bouillant dissout l'acide lécanorique plus faiblement que l'eau bouillante ; par le refroidissement il cristallise en petites aiguilles.

Une goutte d'une solution de perchlorure de fer produit, dans une solution alcoolique d'acide lécanorique, une coloration d'un rouge pourpre foncé. L'eau y forme un précipité d'une couleur pourpre clair. Un grand excès d'acide lécanorique empêche la précipitation de l'oxyde ferrique par l'ammoniaque à froid ; mais par l'ébullition il se forme un précipité brun composé d'acide lécanorique et d'oxyde ferrique. Une solution alcoolique d'acide lécanorique donne, avec une solution alcoolique d'acétate de cuivre, un précipité vert-pomme qui n'est pas immédiat et ne se produit qu'à la longue. Une solution alcoolique d'acétate de plomb, de sublimé, de perchlorure d'or, de nitrate d'argent, ne précipite pas une solution alcoolique d'acide lécanorique. Une solution de l'acide dans l'ammoniaque forme dans le nitrate d'argent un précipité qui est réduit par l'ébullition de la liqueur, et les parois du vase où s'opère la réaction sont recouvertes d'une pellicule d'argent métallique. Une solution de l'acide dans la potasse caustique réduit aussi le perchlorure d'or en élevant la température.

Bouilli avec de l'alcool, l'acide lécanorique fournit l'éther lécanorique ou pseudo-érythrine. La présence des acides ne paraît pas favoriser la combinaison éthérée. Bouilli avec de l'esprit de bois pur il donne l'éther lécanorique du méthylène.

L'acide lécanorique pur se distingue par les caractères suivants : Il se dissout facilement et complétement à froid, sans résidu dans l'eau de baryte ou de chaux ; les acides le précipitent à l'état de gelée épaisse. Traité pendant longt mps avec de l'alcool bouillant, il se convertit complétement en éther lécanorique, sans rien laisser d'insoluble dans l'eau bouillante.

Soumis à la distillation sèche, il donne un sublimé d'orcine pure sans mélange de particules granuleuses. Si le sublimé contient de l'acide parellique, il ne se dissout que partiellement dans l'eau de ba-

ryte ou de chaux en laissant un corps blanc insoluble, le parellate de baryte ou de chaux ; traité pendant longtemps avec l'alcool bouillant, il ne se convertit que partiellement en éther lécanorique, qui se dissout ensuite dans l'eau bouillante, en laissant de l'acide parellique sous forme d'un corps blanc cristallin. En soumettant ce sublimé mêlé d'acide parellique à la distillation sèche, on remarque dans la masse de l'orcine sublimée des particules jaunes granuleuses, provenant de la décomposition de l'acide parellique.

M. Schunck a répété l'analyse de l'acide lécanorique ; il a trouvé dans l'acide desséché pendant peu de temps à 100°

$$C^{18}H^{8}O^{8} + HO.$$

Longtemps desséché à 100° cet acide contient seulement :

$$C^{18}H^{8}O^{8}.$$

Éther lécanorique.

Ce corps découvert par Heeren comme un produit de l'action de l'alcool bouillant sur l'érythrine, fut appelé à cause de cela pseudo-érythrine. Il se forme facilement par l'ébullition prolongée de la solution alcoolique d'acide lécanorique. La liqueur est évaporée à siccité, et le résidu est traité par l'eau bouillante ; par le refroidissement, il se sépare en lamelles cristallines ou en aiguilles. L'acide parellique, mélangé accidentellement, resterait insoluble par le traitement à l'eau bouillante. Les eaux mères, séparées des cristaux, déposent, par l'évaporation, une petite quantité d'éther et une quantité considérable d'orcine, obtenue par la décomposition partielle de l'acide lécanorique.

Pour purifier l'éther, on le traite avec une quantité d'eau bouillante insuffisante pour la solution complète. L'excès d'éther forme des gouttelettes huileuses qui contiennent une matière colorante brune. La liqueur filtrée laisse, par le refroidissement, déposer l'éther pur. S'il n'est pas entièrement décoloré, on le dissout de nouveau et on traite la solution avec un peu de charbon animal.

Chauffé avec l'éther, l'acide lécanorique ne parait pas former d'éther lécanorique.

L'éther lécanorique se dissout dans 90 parties d'eau bouillante. Il est plus soluble dans l'alcool et l'éther. Il n'a pas de saveur

sensible. Chauffé sur une lame de platine, il fond en un liquide huileux, en répandant une fumée épaisse, et brûle sans résidu. Chauffé dans un tube de verre, il se sublime sans résidu. Les vapeurs se condensent aux parties refroidies du tube sous forme d'un liquide huileux, qui ne tarde pas à cristalliser. Le sublimé cristallin a toutes les propriétés de l'éther lécanorique non altéré. L'acide sulfurique concentré le dissout facilement avec dégagement de chaleur; l'eau le précipite. Par l'ébullition, la solution sulfurique brunit, il se dégage de l'acide sulfureux, et l'eau en précipite des flocons bruns. Il ne se dissout pas à froid dans l'acide nitrique; à chaud, il se dissout en donnant un liquide rouge ou jaune orange, qui dégage, par une chaleur plus forte, des vapeurs nitreuses. L'action achevée, la liqueur contient de l'acide oxalique. Il est insoluble dans l'acide acétique; mais il se dissout dans les alcalis caustiques : les acides le précipitent sous forme d'une masse cristalline qui, maintenue à l'ébullition et neutralisée par l'acide sulfurique, a fourni de l'orcine

L'éther lécanorique se dissout dans l'ammoniaque, et se dépose par l'évaporation en aiguilles d'un éclat soyeux; lorsqu'on dissout celles-ci à plusieurs reprises dans l'ammoniaque, l'éther se décompose et la liqueur exposée à l'air prend peu à peu une couleur rouge. Dissous dans la baryte caustique, il se dépose du carbonate de baryte par une ébullition continue.

Une solution d'éther lécanorique, dans l'eau bouillante, ne donne pas de réaction avec les solutions aqueuses d'acétate de plomb, de sublimé et de sulfate de cuivre. Avec l'acétate de plomb basique, on obtient un précipité abondant, qui, par l'addition de l'acide acétique, abandonne l'éther non altéré. Avec le sesquichlorure de fer, on obtient un précipité rouge sale. Le nitrate d'argent ne donne pas de précipité sans addition d'ammoniaque. Par l'ébullition de la liqueur, le précipité est réduit; il se forme aux parois du verre un miroir métallique, pendant que la liqueur prend une couleur rouge. En ajoutant à la solution bouillante de l'éther un sel d'or, ce dernier est réduit : l'or se sépare sous forme de petites écailles brillantes, qui, par une ébullition prolongée, se réunissent au fond du vase en un amas compacte. Une solution de l'éther dans la potasse caustique réduit l'or instantanément : l'or se sépare sous forme d'une poudre bleu foncé; le perchlorure de platine ne produit pas de réaction avec l'éther, même après l'addition de la soude caustique.

L'analyse ne laisse aucun doute sur la constitution de l'éther, et conduit à le représenter par :

$$C^{18}H^{8}O^{8}, C^{4}H^{5}O.$$

Lécanorate d'éther méthylique. — En faisant bouillir pendant plusieurs heures une solution d'acide lécanorique dans l'esprit de bois pur, on obtient tout l'acide à l'état de lécanorate d'éther méthylique. En évaporant la liqueur jusqu'à siccité, traitant le résidu par l'eau bouillante et filtrant, ce composé cristallise sous forme d'aiguilles d'un éclat soyeux. Il est bien plus soluble dans l'eau que l'éther précédent. En sursaturant l'eau, l'excès du composé éthéré se dépose sous forme de gouttelettes huileuses. Par le refroidissement, le liquide devient laiteux, et le composé éthéré cristallise en petites aiguilles soyeuses. Sa solution dans l'esprit de bois le laisse déposer par l'évaporation sous forme de cristaux brillants. Il se dissout dans les liqueurs alcalines et en est précipité par les acides sous la forme d'une masse cristalline. Sa solution alcaline se décompose lentement avec un faible dégagement d'esprit de bois : de l'acide carbonique se porte sur la potasse. Quant aux autres propriétés, on peut à peine les distinguer de la combinaison éthylique.

Sa formule est celle d'un éther régulièrement constitué :

$$C^{18}H^{8}O^{8}, C^{2}H^{3}O.$$

Orcine.

Ce corps a été souvent décrit. M. Schunck ajoute quelques détails nouveaux.

Le procédé le plus avantageux pour préparer l'orcine pure consiste à faire bouillir l'acide lécanorique ou le résidu de ses eaux mères vertes avec une solution concentrée de baryte. Dans ces deux cas, les matières grasses et la chlorophylle restent insolubles. L'excès de baryte contenu dans la dissolution est précipité par l'acide carbonique. La liqueur est ensuite bouillie, filtrée et évaporée à cristallisation. Les cristaux sont d'ordinaire colorés; pour les décolorer, on les dissout dans l'eau et on fait bouillir la solution avec un excès d'alumine ou d'hydrate de peroxyde de fer fraîchement précipité.

En traitant par l'acide hydrochlorique l'oxyde de fer ou l'alumine (qui ont ainsi décoloré les cristaux) on obtient un résidu brun, insoluble, cause de la coloration de l'orcine. Ce résidu se comporte comme une résine; car il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais soluble dans les alcalis.

Si l'orcine, après ce traitement, est encore colorée, on la soumet à la distillation, qui doit être arrêtée dès que les vapeurs d'orcine entraînent les matières colorantes. Le produit de la distillation est dissous dans l'eau et soumis à la cristallisation par l'évaporation dans le vide. Malgré cette purification, l'orcine conserve encore une teinte jaunâtre ou d'un rouge bleu.

L'orcine se dissout dans l'acide nitrique. En chauffant, la liqueur devient rouge; il se dégage des vapeurs nitreuses, en même temps qu'il se dépose une substance d'un rouge foncé, floconneuse, résiniforme. Cette substance se dissout dans l'alcool et les alcalis avec une coloration jaune ou brune; les acides l'en précipitent. Longtemps bouillie avec de l'acide nitrique, elle se redissout; la liqueur devient d'un jaune intense et contient de l'acide oxalique.

La solution aqueuse d'orcine ne donne pas de précipité, même à chaud, avec le sublimé, l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre, la solution de gélatine et la teinture de noix de galle. Le perchlorure de fer produit un précipité d'un beau rouge foncé avec une teinte noire. L'ammoniaque détruit cette couleur, en précipitant l'oxyde ferrique.

Lorsqu'on fait arriver du chlore sec sur l'orcine, celle-ci fond; il se développe beaucoup de chaleur et le chlore s'absorbe. Il se forme par le refroidissement une masse cristalline. L'orcine est alors changée en une autre substance que M. Schunck propose d'appeler *chlororcéide*. Ce corps est très-fusible vers 58°; par le refroidissement il redevient cristallin. Chauffé sur une lame de platine, il se volatilise partiellement, en répandant une vapeur irritante qui brûle avec une flamme rouge bordée de vert, sans laisser de résidu fixe. Chauffé dans un tube de verre, il fond et se volatilise partiellement en laissant un résidu d'un rouge brunâtre. Les vapeurs se condensent dans les parties refroidies du tube, en laissant une huile cristallisable. Il est soluble dans l'eau bouillante où il cristallise sous forme d'aiguilles blanches. Il est très-soluble dans l'alcool dont il se sépare en aiguilles groupées en étoiles. Ces solutions rougissent la teinture de tournesol. Sa saveur est âcre et fraîche. Il est soluble dans les al-

calis. L'acide nitrique ne l'attaque qu'à la longue. Il ne précipite le nitrate d'argent qu'en élevant la température.

L'iode ne se combine pas avec l'orcine comme le chlore.

Les analyses de l'orcine ne donnent pas des résultats constants, et M. Schunck ne se décide pas entre

$$C^{18}H^{12}O^{8}$$

et :

$$C^{16}H^{11}O^{7}.$$

Ces différences paraissent tenir aux variations dans la proportion d'eau.

L'analyse de la combinaison que forme l'orcine avec l'oxyde de plomb ne lève pas le doute. Ce composé est en effet très-altérable même par les lavages à l'eau froide.

M. Schunck donne néanmoins la formule

$$C^{16}H^{8}O^{4}, 5PbO$$

comme celle qui se rapproche le plus des résultats analytiques.

Acide parellique.

Il est acide à peu près au même titre que l'acide lécanorique, mais il ne forme pas d'éther parellique, et il est d'une composition plus constante.

On l'obtient en épuisant le lichen par l'alcool bouillant, en faisant chauffer quelque temps le produit du traitement alcoolique, et en évaporant à siccité. On sépare l'éther lécanorique par l'eau bouillante; on reprend le résidu par l'alcool bouillant et l'on fait cristalliser.

On peut encore obtenir l'acide parellique par l'évaporation spontanée des eaux mères vertes de l'acide lécanorique; l'acide parellique se sépare sous forme de petits cristaux lourds, brillants, qui renferment 1 équivalent d'eau de plus que les cristaux formés dans la solution chaude. Ils sont presque blancs, bien que les eaux mères soient colorées; en les lavant à l'alcool, on enlève la chlorophylle et les matières grasses.

L'acide parellique se dissout difficilement dans l'eau froide; il est soluble dans l'alcool et l'éther. La solution alcoolique rougit le pa-

pier de tournesol et a une saveur amère. Elle est précipitée par l'eau sous forme d'une masse gélatineuse. Par l'évaporation lente de la solution alcoolique il se dépose sous forme de petits cristaux courts, réguliers, très-lourds. Ils contiennent 1 équivalent d'eau de plus que les cristaux aciculaires obtenus par une évaporation brusque de la solution.

A 100°, les cristaux courts perdent 2 équivalents d'eau et deviennent opaques. A 100°, les cristaux aciculaires ne cèdent que 1 équivalent d'eau.

Chauffé sur une lame de platine, l'acide brûle sans résidu. Chauffé dans un tube de verre, il fond et répand des vapeurs qui se condensent en une huile cristallisable.

Traité par l'acide nitrique, il se convertit en acide oxalique. Au contact de la potasse caustique, il se gonfle en une masse blanche, gélatineuse, qui finit par se dissoudre; l'addition d'un acide le sépare sous forme d'une gelée épaisse. En chauffant préalablement la solution, les acides n'y produisent pas de précipité; au bout de quelque temps, il se dépose de petits cristaux brillants. Si l'on chauffe la solution plus longtemps, les acides n'y forment pas de précipité, et il ne s'y forme pas de cristaux.

On obtient un composé barytique cristallisé en aiguilles en traitant le chlorure de baryum par une solution ammoniacale de l'acide. Il forme aussi un composé cristallin avec la chaux.

L'acide parellique est moins soluble dans l'ammoniaque que dans la potasse. La solution ammoniacale prend, par l'ébullition, une couleur jaune citron, qui devient brune à l'air. Avec le perchlorure de fer, il donne un précipité d'un gris rougeâtre.

Par l'action prolongée de l'eau bouillante, l'acide parellique éprouve une décomposition lente; l'eau se colore en jaune, et l'acide parellique non décomposé prend une couleur jaunâtre ou brune. La liqueur laisse, par l'évaporation, une matière jaune amère, sans trace de cristallisation. L'acide parellique déplace l'acide carbonique des carbonates. Sa solution alcoolique donne, avec l'acétate de cuivre, un précipité vert jaunâtre, et un précipité blanc abondant avec l'acétate de plomb. Le sublimé ne produit pas de précipité.

Une solution aqueuse d'acide parellique, mêlée de perchlorure d'or, n'est pas altérée par l'ébullition; mais une solution de l'acide dans la potasse décompose lentement le chlorure d'or; il se dépose de l'or métallique sous forme d'une poudre noire.

Les analyses de l'acide parellique conduisent à représenter les cristaux bihydratés par :

$$C^{21}H^{7}O^{9}, 2HO,$$

les cristaux monohydratés par :

$$C^{21}H^{7}O^{9}, HO.$$

Le sel de plomb contient :

$$C^{21}H^{7}O^{9}, PbO, HO.$$

Quant aux autres principes contenus dans le *lecanora parella*, M. Schunck se borne à de très-courtes indications.

Graisse infusible. — Elle ne peut être obtenue entièrement blanche ; desséchée, elle est verte, compacte, cassante, et ne peut être fondue sans altération.

Sa solution alcoolique est neutre et est précipitée par l'acétate de plomb; elle ne se saponifie pas; elle est soluble dans l'alcool bouillant, et ne se dissout que peu dans l'éther.

Graisse fusible vers 60 *degrés.*—Elle ressemble au *xanthophylle* de M. Berzelius; molle et gluante à la température ordinaire, elle fond, à 60 degrés, en gouttelettes brunes ou vertes, suivant l'état de la chlorophylle qui la colore.

La solution alcoolique est également colorée. La graisse se dissout dans les alcalis et les carbonates alcalins; les acides l'en précipitent ; elle n'est pas précipitée par l'acétate de plomb.

Graisse fusible au-dessous de 100 *degrés.* — Elle contient surtout de la chlorophylle, dont on ne peut la séparer au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Elle est précipitée par l'acétate de plomb.

Matière astringente soluble dans l'éther. — Elle semble avoir quelque analogie avec le tanin. Sa solution aqueuse précipite la gélatine, l'acétate de plomb, la baryte, et donne une coloration rouge avec le sesquichlorure de fer; elle ne précipite point l'eau de chaux, le bichlorure de mercure, le nitrate d'argent et l'émétique.

331. — Recherches chimico-physiologiques sur les lichens ; par MM. Schnedermann et Knop (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 144).

Les auteurs de ce travail ont commencé l'étude du *cetraria islan-*

dica par un examen microscopique. Ils ont distingué soigneusement les organes et les différentes parties, *cellules globuleuses*, *cellules rameuses*, *couches corticales*, etc. Après ces indications organographiques, ils arrivent à la recherche et à la détermination des principes chimiques contenus dans la masse des lichens et dans chaque organe en particulier.

Parmi les principes chimiques, MM. Schnedermann et Knop signalent comme nouveaux : 1° l'acide cétrarique; 2° l'acide lichenstéarique; 3° un principe indéterminé ; 4° une matière colorante verte analogue à la chlorophylle, et que les auteurs proposent de nommer *thallochlore*.

Voici la méthode employée pour isoler ces différents principes.

Le lichen est coupé en petits morceaux ; on y verse de l'alcool concentré de manière à le couvrir entièrement ; puis on ajoute, pour chaque livre, environ 7 grammes de carbonate de potasse; enfin, le mélange est bouilli pendant un quart d'heure. La liqueur, encore bouillante, est passée à travers une toile, et le liquide reçoit de l'acide chlorhydrique jusqu'à manifestation d'une faible réaction acide ; on y verse enfin quatre ou cinq fois son volume d'eau : il se produit un précipité abondant qui est recueilli sur le filtre et lavé à l'eau. Après la dessiccation, il forme une masse verdâtre dont la couleur est d'autant plus intense que l'ébullition a été plus longtemps prolongée. Il contient, outre la matière colorante verte du lichen, au moins les trois corps différents précédemment signalés. La séparation de ces corps est très-difficile. MM. Schnedermann et Knop se proposent de perfectionner le procédé qu'ils décrivent.

Le précipité brut est bouilli d'abord avec huit à dix fois son poids d'alcool à 42 ou 45°, le liquide est filtré bouillant. L'alcool dissout ainsi une quantité considérable d'acide lichenstéarique, très-peu d'acide cétrarique, le troisième corps désigné par la lettre C, et presque pas de matière colorante verte. Par le refroidissement de la liqueur filtrée, il se dépose une masse cristalline, composée en grande partie d'acide lichenstéarique, d'un peu d'acide cétrarique et du principe C. Ces trois corps se distinguent facilement au microscope : l'acide lichenstéarique forme des tables rhomboïdales, l'acide cétrarique de longues aiguilles, et le corps C des granules amorphes. On épuise encore deux fois le précipité brut avec de l'alcool faible, de manière à lui enlever tout l'acide lichenstéarique. La masse cristalline (acide lichenstéarique) est alors lavée à l'alcool froid et faible, puis des-

séchée. L'alcool filtré renferme une petite quantité d'acide lichenstéarique à l'état impur, qu'on obtient par l'évaporation.

Pour séparer complétement l'acide lichenstéarique, le mélange est bouilli à diverses reprises avec de l'huile de naphte; on filtre à chaud, et, par le refroidissement, la liqueur laisse déposer une partie de l'acide lichenstéarique. Pour obtenir la partie dissoute, on distille la liqueur avec de l'eau, et le résidu est épuisé par l'alcool bouillant ; l'acide lichenstéarique cristallise par le refroidissement.

L'acide ainsi obtenu a une odeur d'huile de naphte qu'on lui enlève par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Le précipité brut, traité par l'alcool faible, ne renferme plus que l'acide cétrarique, le corps C et la matière verte. Cette dernière est très-difficile à enlever. On y parvient en grande partie au moyen de l'éther additionné d'un peu d'huile de romarin ou de camphre. Le produit, épuisé par l'éther, est d'un blanc grisâtre ; c'est un mélange d'acide cétrarique et du corps C; on le dissout dans l'alcool bouillant de 80 à 90° ; le liquide est traité par le charbon animal et filtré à chaud. Par le refroidissement, la plus grande partie de l'acide cétrarique et du corps C cristallise. On soumet le mélange à des cristallisations répétées et on le blanchit par le charbon animal. En traitant ce mélange à la température ordinaire par le bicarbonate de potasse, on dissout l'acide cétrarique et le corps C reste insoluble. Le liquide filtré reçoit de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient l'acide cétrarique pur, qui cristallise dans l'alcool en beaux cristaux aciculaires. Le corps C est lavé avec de l'eau; il doit être complétement insipide ; s'il était amer, il contiendrait encore de l'acide cétrarique.

Thallochlore, ou matière colorante verte. — Cette matière est soluble dans l'éther; sa solution d'un beau vert foncé contient des traces d'acide cétrarique et d'acide lichenstéarique. L'acide cétrarique se sépare en grande partie lorsqu'on évapore une portion de l'éther; en évaporant à sec et en reprenant le résidu par l'alcool bouillant étendu ensuite d'eau bouillante, on enlève l'acide lichenstéarique. Malgré tous les moyens employés, les auteurs n'ont pas obtenu le thallochlore assez pur pour le soumettre à l'analyse.

Acide cétrarique.

Cet acide cristallise en aiguilles d'un blanc éclatant ; il a une saveur franchement amère; il n'est pas volatil; il est à peu près in-

soluble dans l'eau ; il se dissout en assez grande quantité dans l'alcool bouillant et cristallise par le refroidissement. Il est peu soluble dans l'éther, et tout à fait insoluble dans les huiles ; chauffé à 100°, il perd toute son eau chimiquement combinée.

Il contient alors :

$$C^{34}H^{16}O^{15}.$$

Il ne renferme pas d'azote.

L'acide cétrarique se dissout très-facilement dans les alcalis caustiques et carbonatés ; ces solutions sont excessivement amères : elles sont jaunes et brunissent à l'air.

En faisant arriver du gaz ammoniac sec sur de l'acide cétrarique, il y a absorption, et l'acide augmente de 10,2 pour 100 de son poids ; il en résulte un sel d'un jaune citron ayant pour formule :

$$C^{34}H^{16}O^{15} + 2AzH^{3}.$$

Ce sel se dissout facilement dans l'eau ; sa solution est jaune et de réaction neutre. En la mêlant avec l'acétate de plomb, on obtient un précipité floconneux jaune de cétrarate de plomb, complétement insoluble dans l'eau, et qui, desséché à 100°, donne :

$$C^{34}H^{16}O^{15} + 2PbO.$$

Acide lichenstéarique.

Cet acide se rapproche des acides gras. A l'état pur, il est parfaitement blanc, formant une masse cristalline feuilletée. Il a une saveur rance nullement amère. Il est complétement insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool où il cristallise en tables rhomboïdales. Il est assez soluble dans l'éther et dans les huiles. Chauffé à 100°, il se fond en un liquide jaunâtre sans perdre de son poids.

Il renferme :

$$C^{29}H^{25}O^{6}.$$

L'acide se dissout facilement dans les alcalis ; ces solutions sont incolores et moussent beaucoup par l'ébullition ; les acides en précipitent des flocons blancs.

Le lichenstéarate de potasse, obtenu en traitant directement l'a-

cide par une solution aqueuse de potasse, présente l'aspect d'une matière blanche pulvérulente non cristalline, à réaction faiblement alcaline et n'a pas été analysé. En traitant sa solution par le nitrate d'argent, on obtient un précipité gris de lichenstéarate d'argent, qui devient violet à la lumière. Chauffé à 100°, il se décompose complétement.

Composition du sel desséché à la température ordinaire :

$$C^{29}H^{24}O^{5}, AgO.$$

Le lichenstéarate de soude forme une masse sirupeuse incolore où l'on remarque de petites granulations blanches. Il n'a pas été analysé.

Le lichenstéarate de plomb, obtenu en précipitant l'acétate de plomb par le sel sodique, forme une masse blanche floconneuse qui paraît se décomposer en partie à 100°, aussi les résultats analytiques ne sont-ils qu'approximatifs.

$$C^{29}H^{24}O^{5}, PbO.$$

Le sel de baryte, obtenu en précipitant le nitrate de baryte par le lichenstéarate de soude, forme un précipité blanc qui se ramasse dans l'eau bouillante. Desséché dans un bain d'eau, son poids reste constant :

$$C^{29}H^{24}O^{5}, BaO.$$

Les auteurs ajoutent que la formule qu'ils assignent à l'acide lichenstéarique et à ses sels, a besoin d'une révision qu'ils se promettent de faire prochainement.

L'acide lichenstéarique forme, avec l'ammoniaque, un composé cristallin qui n'a pas été obtenu assez pur pour pouvoir être analysé.

Corps C.

Ce corps, qui se trouve en assez grande quantité dans le lichen, nécessite de nouvelles recherches avant qu'on lui donne un nom. Il est inodore, insipide, légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau, l'éther, les huiles, les alcalis et les acides, et très-peu soluble dans l'alcool bouillant. Il est complétement détruit par la chaleur; il laisse 0,2 à 0,3 pour 100 de cendres; deux analyses avec déduction des cendres ont donné en 100 parties :

	I.	II.
Carbone	69,99	67,39
Hydrogène	10,82	11,23

Une calcination, avec la chaux sodique, a donné 0,51 pour 100 d'azote.

Amidon du lichen.

Traité par l'acide chlorhydrique concentré, il forme une masse gélatineuse, transparente; traité par l'alcool, il devient blanc floconneux; desséché, il fournit une masse transparente, presque incolore, qu'on ne saurait pas distinguer chimiquement de l'amidon bouilli et desséché. Les auteurs n'ont pas poursuivi ces recherches plus loin; ils ont l'intention de publier un travail plus complet.

332. — Sur quelques principes de la fougère mâle; par M. Luck (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 119).

L'extrait éthéré de *l'aspidium filix mas* fournit un dépôt granuleux chargé de matières grasses; en enlevant celles-ci par l'éther alcoolisé et en reprenant par l'éther la partie indissoute, l'alcool bouillant précipite, de cette dernière dissolution, des cristaux microscopiques composés de lamelles rhomboédriques. Cette matière cristalline, insoluble dans l'eau et l'alcool, est assez soluble dans l'éther; son odeur est balsamique; elle fond à 60 degrés et se prend par le refroidissement en une masse jaune transparente; en chauffant davantage, la matière noircit et donne des vapeurs blanches qui se prennent en un liquide huileux d'une odeur rance.

La matière cristalline primitive se dissout à peine dans l'ammoniaque étendue d'eau; l'alcool ammoniacal la dissout au contraire facilement.

Les acides précipitent de la dissolution des flocons blanchâtres. Le carbonate de soude dissout aussi l'acide de la fougère, et cette dissolution donne, avec l'acétate de plomb, un sel qui pourrait se représenter par :

$$C^{60}H^{36}O^{20}, PbO.$$

La solution alcaline abandonnée au contact de l'air s'altère en absorbant de l'oxygène. La liqueur se colore en jaune brunâtre, et les acides en séparent un corps d'un brun jaune, soluble dans l'alcool, d'où il se dépose, par l'évaporation, en une masse cristalline.

C'est un produit acide contenant

$$C^{10}H^{6}O^{4}.$$

Sa combinaison plombique renferme

$$C^{10}H^{6}O^{4}, PbO.$$

L'auteur signale encore différents produits parmi lesquels se trouvent plusieurs principes azotés ; mais leur définition est très-vague et réclamerait de nouvelles études.

333. — Sur la résine de l'olivier et sur l'olivile ; par M. E. Sobrero (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 67).

Pelletier a signalé (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LI, p. 198), un principe particulier dans le suc résineux de l'olivier sauvage. Ce produit, qui s'écoule spontanément de l'arbre, est sous forme de petites masses brunes, sèches, cassantes, résineuses, dont la poudre, projetée sur une plaque métallique fortement chauffée, répand des vapeurs épaisses et aromatiques.

Le principe cristallin indiqué par Pelletier a été soumis à une étude nouvelle par M. Sobrero. Les résultats que ce dernier fait connaître montrent suffisamment qu'il a trouvé dans le principe cristallin du suc de l'olivier, une substance de nature nouvelle, qui s'écarte déjà sensiblement des résines bien définies, avec lesquelles néanmoins elle possède encore plusieurs analogies.

M. Sobrero a mis dans ses recherches autant de réserve que d'exactitude. En signalant des faits d'un intérêt extrême, il s'est gardé d'en exagérer l'importance, et s'est contenté de les établir solidement.

Le suc résineux de l'olivier sauvage renferme :

1° Une résine soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant, d'où elle se sépare par le refroidissement.

2° Une résine peu soluble dans l'éther, mais soluble à froid et à chaud dans l'alcool plus ou moins concentré.

3° Une substance gommeuse, insoluble dans l'éther et dans l'alcool, peu soluble dans l'eau.

4° L'olivile de Pelletier.

On sépare d'abord la résine soluble dans l'éther, puis on traite le résidu par de l'alcool à 36 degrés, bouillant. L'olivile cristallise par

le refroidissement, et se purifie très-bien par un nouveau traitement alcoolique.

L'olivile est blanche, inodore, d'une saveur à la fois douce et amère. Elle se dissout en petite quantité dans l'éther, un peu mieux dans l'esprit de bois et dans l'eau; l'alcool bouillant semble la dissoudre en toute proportion.

L'olivile impure ne se dépose de sa solution aqueuse qu'en masse granuleuse, dépourvue de toute structure cristalline; l'olivile pure, au contraire, cristallise très-bien, surtout d'une solution saturée à 70 degrés, qui se refroidit lentement; elle donne alors des prismes groupés en étoiles ayant souvent quelques millimètres de longueur. Ces cristaux contiennent de l'eau, qu'ils perdent partiellement dans le vide.

Lorsqu'on chauffe de l'eau contenant plus d'olivile en suspension qu'elle n'en peut dissoudre, l'excès d'olivile fond à 70 degrés, et se rassemble au fond du vase, sous forme d'une huile pesante, qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline opaque. L'ébullition avec l'eau ne fait éprouver aucune altération à l'olivile pure.

L'olivile est sans action sur les couleurs végétales, et ne décompose point les carbonates alcalins; la potasse et la soude caustique, l'ammoniaque liquide, la dissolvent facilement à froid; l'acide acétique la précipite de ces solutions, lorsqu'elles sont concentrées, sans qu'elle paraisse avoir subi d'altération notable. Cependant, au contact de l'air, ces solutions alcalines se colorent de plus en plus, et les acides en précipitent ensuite une matière résineuse brune, douée de propriétés électron-égatives. Les acides faibles, à l'exception de l'acide nitrique, ne semblent pas altérer l'olivile. L'acide nitrique colore en jaune rougeâtre des solutions même très-étendues de cette matière. L'olivile sèche, traitée par l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, se décompose complétement avec dégagement de vapeurs nitreuses et d'acide hydrocyanique; le résidu renferme de l'acide oxalique, qui forme, à l'état anhydre, 29 pour 100 de la matière employée.

L'olivile réduit sur-le-champ à froid les solutions de chlorure d'or et de nitrate d'argent, et, à chaud, celle de sulfate de cuivre.

Le chlore l'attaque rapidement; en faisant passer un courant de chlore à travers une solution aqueuse d'olivile, il se forme un précipité brun floconneux, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool,

et contenant du chlore. L'eau renferme de l'acide hydrochlorique libre.

L'olivile peut se combiner à l'oxyde de plomb; une solution aqueuse de cette matière est précipitée en flocons blancs par le sous-acétate de plomb.

L'olivile cristallisée fond vers 118 ou 120 degrés. En laissant refroidir et en examinant de nouveau le point de fusion, on le trouve à 70 degrés; la masse amorphe, redissoute dans l'alcool, cristallise, et les cristaux secs fondent de nouveau à 120°; l'olivile a donc deux points de fusion, selon qu'elle est à l'état amorphe ou à l'état cristallin, et elle se rapproche, sous ce rapport, des acides lithofelique, sylvique, du sucre, etc.

L'olivile, cristallisée dans l'eau et exprimée entre des feuilles de papier à filtrer, contient :

$$C^{28}H^{18}O^{10}, HO ; HO.$$

Elle perd, dans le vide, 1 équivalent d'eau, et devient :

$$C^{28}H^{18}O^{10}, HO.$$

Chauffée à 108 degrés, jusqu'à ce qu'elle ne change plus de poids, ou bien dissoute, après sa fusion, dans l'alcool absolu, elle abandonne encore 1 équivalent d'eau, et contient alors :

$$C^{28}H^{18}O^{10}.$$

Elle ne change plus de composition par la chaleur, jusqu'à ce qu'elle entre dans une phase de transformation pyrogénée décrite avec soin par M. Sobrero.

Un mélange de nitrate de plomb et d'olivile en excès, précipité par l'ammoniaque, produit des composés dans lesquels la proportion d'oxyde de plomb varie.

Les résultats analytiques se sont, le plus souvent, approchés d'une combinaison qui renfermerait :

$$C^{28}H^{18}O^{10}, 2PbO :$$

mais ils se sont trouvés aussi compris entre la formule précédente et une autre qui s'exprimerait par :

$$C^{28}H^{18}O^{10}, 3PbO.$$

Action des acides sur l'olivile. — L'acide sulfurique concentré transforme, même à froid, l'olivile en un corps rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'ammoniaque, à laquelle il communique une teinte violette. Ce corps rouge est *l'olivirutin.* M. Sobrero a reconnu que sa composition n'est pas constante : il ne diffère de l'olivile que par une élimination d'eau, mais cette quantité d'eau éliminée varie suivant l'état de concentration de l'acide sulfurique, sa quantité et la durée de son action.

L'acide hydrochlorique agit sur l'olivile de la même manière que l'acide sulfurique. L'acide hydrochlorique gazeux, ou bien l'acide hydrochlorique liquide et fumant, mis en digestion avec l'olivile, la convertit en olivirutin.

L'olivirutin, dissous dans l'alcool, précipite le sous-acétate de plomb et l'acétate de cuivre ; il donne aussi des précipités avec les sels de chaux et de baryte, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution alcoolique.

L'acide chromique oxyde l'olivile et donne ensuite, avec le produit d'oxydation, un composé d'oxyde de chrome qui contient :

$$C^{28}H^{18}O^{13}, Cr^{2}O^{3}.$$

Cette combinaison, brune d'abord et insoluble, devient verte, et se lave très-bien à l'eau et à l'alcool.

On voit que l'olivile est simplement oxydée.

L'oxyde puce oxyde également l'olivile, et donne un produit d'aspect résineux.

Décomposition de l'olivile par la chaleur. — En distillant l'olivile dans une cornue, elle se fond et se boursoufle après avoir perdu son eau, et bientôt se décompose en produisant une matière huileuse, acide, dont la composition accuse un corps nouveau. Dans la cornue reste une matière noire épaisse.

L'acide que M. Sobrero nomme pyrolivique est incolore et d'une consistance huileuse ; son odeur et sa saveur sont agréables et rappellent l'essence de girofle.

Il est peu soluble dans l'eau, et la solution acide précipite le sous-acétate de plomb. Il est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les lessives alcalines, où il se colore rapidement, en absorbant l'oxygène de l'air. L'acide nitrique le résinifie, et produit en même temps de l'acide picrique.

L'acide pyrolivique réduit le nitrate d'argent.

On ne peut le déshydrater sur le chlorure de calcium, avec lequel il forme une combinaison qu'on ne saurait plus détruire sans altération. M. Sobrero l'a purifié à l'aide de l'éther; il a distillé la solution éthérée dans un courant d'acide carbonique : l'éther passe bien avant l'acide pyrolivique, qui n'est volatil que vers 200 degrés.

Sa composition s'accorde avec la formule :

$$C^{20}H^{12}O^{4}, HO.$$

Le précipité blanc floconneux qu'il forme dans le sous-acétate de plomb contient :

$$C^{20}H^{12}O^{4}, 2PbO.$$

L'acide pyrolivique est un produit curieux qui rappelle les propriétés de la créosote et des produits pyrogénés de la même catégorie. M. Sobrero ne peut manquer de donner des développements nouveaux à cette étude intéressante.

334. — Sur la chlorophylle; par M. J. Mulder (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIII, p. 478).

En opérant sur une grande quantité de feuilles de peuplier, M. Mulder est parvenu à obtenir assez de chlorophylle, exempte de toute matière grasse et de cire, pour pouvoir en faire l'analyse élémentaire.

L'extraction de la chlorophylle a été faite d'après la méthode de M. Berzelius. Des feuilles de peuplier furent laissées pendant quelques jours au contact de l'éther, la liqueur fut filtrée et évaporée à siccité ; le résidu bouilli avec l'alcool et filtré, abandonna par le refroidissement une quantité notable de cire. Les eaux mères alcooliques surnageant la cire furent évaporées à siccité ; le résidu fut redissous par l'alcool chaud, qui laissa déposer une nouvelle quantité de cire par le refroidissement. La liqueur alcoolique d'où la cire s'était déposée la seconde fois, fut encore évaporée à siccité. Ce dernier résidu, traité à la température ordinaire, par l'acide chlorhydrique concentré, fournit une solution d'un beau vert. La liqueur acide filtrée sur de l'amiante, reçut quelques fragments de marbre pur. La chlorophylle devint alors insoluble. Elle fut recueillie sur un filtre, et lavée à l'acide chlorhydrique faible, puis à l'eau jusqu'à ce que le nitrate d'argent ne fût plus troublé.

La chlorophylle desséchée ne perdit que peu d'eau à 120°; son analyse élémentaire a donné des résultats dont M. Mulder fournit l'interprétation suivante :

	Expériences.		Équival.	Calcul.
Carbone.....	55,51	1375,87	18	55,81
Hydrogène....	4,82	112,32	9	4,55
Azote.....	6,68	177,04	1	7,19
Oxygène.....	32,99	800,00	8	32,45
	100,00	2465,23		100,00

M. Mulder fait remarquer avec soin que pour fixer la formule de la chlorophylle, il faudrait avoir soumis à l'analyse plusieurs chlorophylles extraites des feuilles de différentes espèces de plantes. Cependant on peut déjà admettre que la chlorophylle du poirier et du sureau est identique avec celle du peuplier.

On voit aussi par l'analyse précédente que la chlorophylle doit être entièrement rejetée de la classe des graisses et des résines, et qu'elle appartient à la série des corps azotés. Sa décoloration par l'hydrogène à l'état de gaz naissant établit un premier rapprochement avec l'indigo.

335.—Mémoire sur la digitale pourprée; par M. Homolle (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. VII, p. 57). — **Un mot sur la préparation de la digitaline;** par M. O. Henry (*ibid.*, t. VII, p. 460).— **Recherches sur la digitale pourprée;** par M. Pyrame Morin (*ibid.*, t. VII, p. 294).

Ces différents travaux ont eu pour objet d'extraire de la digitale des principes bien définis. Les traitements assez laborieux auxquels on a soumis cette plante, ont en effet conduit à l'isolement de substances qui ne semblent pas avoir été décrites jusqu'ici.

M. Pyrame Morin signale deux acides; l'un, qu'il nomme *digitalique*, serait décomposable par la chaleur; l'autre, acide *antirrhinique*, serait volatil.

M. Homolle a isolé, de son côté, une substance de nature indifférente qu'il appelle *digitaline*.

Nous n'entrerons pas dans le détail de ces différentes recherches, entièrement dépourvues des garanties que l'on doit trouver aujourd'hui dans un travail chimique.

L'absence complète d'analyses élémentaires et d'indications sur la capacité de saturation, sur le mode de combinaison, sur les phénomènes de décomposition, etc., ne permet guère d'enregistrer ces résultats parmi ceux qui sont propres à augmenter le nombre des notions exactes.

Nous passerons sous silence différents travaux analogues qui grossissent plusieurs recueils.

336. — Observation sur les caractères chimique et pharmaceutique du matico du Pérou; par M. John Hodges (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXV, p. 202).

On attribue aux feuilles de matico des propriétés hémostatiques très-prononcées : M. J. Hodges a cru qu'il serait utile d'en faire l'examen chimique. Il se borne à des indications assez vagues et signale les principes suivants :

Chlorophylle;
Résine verte et molle;
Matière colorante brune et jaune;
Gomme;
Nitrate de potasse;
Principe amer particulier (maticine);
Huile volatile aromatique;
Sels et ligneux.

Le produit obtenu en faisant macérer les feuilles dans l'eau froide paraît jouir de toutes les propriétés actives.

337. — Sur l'huile essentielle de betula lenta; par M. Procter (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXV, p. 480).

L'auteur enregistre un assez grand nombre de réactions qui porteraient à croire que l'essence de bouleau (betula lenta) est identique à l'huile de gaultheria procumbens. Cette note ne contient aucuns résultats analytiques qui permettent de justifier de cette identité.

338. — Sur une huile produite dans la fabrication écossaise du wiskey; par M. Glassford (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 104).

Le wiskey est une liqueur alcoolique obtenue à l'aide de l'orge; on le prépare, en Écosse, en desséchant d'abord les gemmules de l'orge

germée, par la fumée que produit la combustion de la tourbe. Le wiskey retient toujours cette odeur particulière de fumée.

La solution du malt moulu est mise en fermentation par l'addition de la levure de bière. La masse fermentée est jetée dans de grands alambics de cuivre et distillée : les vapeurs alcooliques, aqueuses et huileuses qui passent, sont condensées dans des serpentins. La première partie est un mélange d'huile et d'esprit-de-vin brut. La deuxième partie est du wiskey fort et pur qui, étendu d'un peu d'eau, est versé dans le commerce; la dernière partie est un wiskey faible qui est appelé *low-wine;* il est traité par une nouvelle distillation qui permet d'en retirer tout le wiskey. L'huile en question surnage le liquide de la première partie qu'on conserve dans des tonneaux. On n'obtient pas de traces de cette huile, si avant la fermentation, on ajoute au malt une petite quantité de houblon. Aussi ne se forme-t-elle pas dans la fabrication de l'*ale*, du *porter*, et d'autres bières.

L'huile ainsi séparée est limpide, d'un vert foncé, d'une odeur forte et assez agréable; elle s'épaissit à l'air. Elle diffère par sa composition de l'huile de pommes de terre et de l'éther œnanthique.

Trois analyses out donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Éther œnanthique.
Carbone	75,990	76,455	75,724	72,39
Hydrogène	12,037	12,337	12,135	11,82
Oxygène	11,973	11,108	12,141	15,79

Par l'action de la potasse, l'huile éthérée se décompose en une grande quantité d'alcool et en deux savons; l'un est formé par un acide gras solide; l'autre, par un acide gras liquide. Le défaut de matière n'a pas permis de les analyser.

En soumettant le produit huileux brut, qui contient beaucoup de cuivre, à une distillation lente, on obtient l'huile et l'éther exempts de cuivre; le liquide huileux se solidifie déjà dans le récipient avant la fin de l'évaporation; ce produit peut être purifié par l'alcool bouillant où il cristallise en beaux cristaux écailleux. Il fond au même degré que les acides margarique et palmitique.

339. — Sur le suc laiteux des figues vertes; par M. Landerer (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIV, p. 70).

M. Landerer attribue la propriété âcre, même vésicante, du suc

laiteux du figuier, à une substance solide, volatile, semblable au camphre. Il l'obtient sous forme de petits flocons blancs, brillants, en épuisant les figues vertes écrasées par l'alcool absolu bouillant, et en réduisant la liqueur par l'évaporation.

Le refroidissement en sépare des cristaux écailleux qui se montrent à la surface du liquide; ils sont de réaction neutre, fondent à 50° en un liquide huileux, et répandent des vapeurs suffocantes en laissant un résidu charbonneux. Ils sont solubles dans l'éther et les huiles. L'auteur n'en a pas fait l'analyse.

340. — Analyse du suc de l'arbre à lait, ainsi que d'un lait végétal provenant de l'Amérique du Sud; par M. Heintz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXV, p. 240).

M. Ehrenberg a mis à la disposition de M. Heintz deux fioles remplies du lait végétal provenant du *palo de leche* ou *palo de vaca*. Ce suc laiteux avait été recueilli par M. Karsten dans la province de Venezuela. Ce qu'on sait de ce lait végétal est primitivement dû à MM. Boussingault et de Rivero; ils y ont trouvé de la cire, du sucre, un sel magnésien et une matière analogue à la fibrine animale.

M. Solly rapproche cette matière albuminoïde du gluten et de l'albumine.

M. Heintz a reconnu que ce lait avait une réaction acide, une odeur désagréable d'acide butyrique, et ressemblait beaucoup à du lait de vache très-épais : le microscope permettait d'y reconnaître des globules. Les résultats de son analyse s'expriment ainsi :

Eau	57,3
Albumine	0,4
Cire analysée ($C^{35}H^{33}O^{3}$)	5,8
Résine aussi analysée ($C^{33}H^{29}O^{2}$)	31,4
Gomme et sucre	4,7
Sels fixes	0,4
	100,0

Les cendres contenaient de la soude carbonatée, des traces de potasse, de l'acide phosphorique, de la magnésie et un peu de chaux.

341. — Sur une huile verte des Indes orientales; par M. John Stenhouse (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXV, p. 201).

Cette huile, fournie par l'*andropogon ivaracusa*, possède une

odeur aromatique presque comme celle des roses. Sa saveur, piquante et agréable, est analogue à celle de l'huile de citron. Elle est plus légère que l'eau, et tout à fait sans action sur les papiers réactifs. Sa couleur est d'un jaune foncé.

Mélangée avec de l'eau, et soumise à la distillation, elle a donné, comme résidu, à peu près la moitié de son volume d'une résine fluide. L'huile incolore recueillie dans le récipient a été desséchée sur le chlorure de calcium. Son point d'ébullition, d'abord à 147°, s'est élevé successivement jusqu'à 160°. Après être resté quelque temps à cette température, il a continué à s'élever.

Une première analyse a fait voir que cette huile constituait un mélange d'un hydrogène carboné avec une petite quantité d'une huile oxygénée.

Rectifiée sur le sodium avant d'être soumise à l'analyse, elle a fourni un hydrogène carboné liquide qui se représente exactement par : C^5H^4. C'est encore un isomère de l'essence de térébenthine.

Cette huile possède une grande affinité pour l'oxygène. M. Stenhouse pense que la quantité considérable de résine qu'elle renferme est un des produits de son oxydation.

342. — Nouvelle analyse de la myrrhe ; par M. Ruickoldt (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXVIII, p. 235).

La myrrhe (*myrrha nova*) examinée par M. Ruickoldt, se présente en petits fragments irréguliers de couleur brune et semblables à des noisettes.

Sa densité est de 1,12 à 1,18. Lorsqu'on cherche à la pulvériser, elle prend la forme de boules qui graissent le papier ; chauffée elle ne fond pas et laisse bientôt un résidu charbonneux en dégageant des vapeurs blanches aromatiques.

Soumise à la distillation avec l'alcool aqueux, elle fournit une huile essentielle, le *myrrhol*. L'extrait alcoolique donne, par son évaporation, une matière résineuse, la *myrrhine*, qui se transforme par la fusion, à 168° en acide *myrrhique*. Voici les résultats analytiques obtenus par M. Ruickoldt. 100 parties de myrrhe contiennent :

Huile essentielle.....	2,183
Résine	44,760
Gomme.....	40,818
	87,761

Report...	87,761
Eau.....	1,475
Impuretés.....	3,862
Carbonate de chaux..... } Carbonate de magnésie.... }	3,650
Sulfate de chaux ..... } Peroxyde de fer..... }	traces.
	96,748

L'huile essentielle de la myrrhe (myrrhol) est épaisse, d'une couleur jaune vineux et d'une odeur pénétrante. Évaporée quelque temps à l'air, elle devient plus épaisse, et sa couleur se fonce; elle est plus légère que l'eau. L'éther et l'alcool la dissolvent rapidement.

Sa composition permet de la représenter par $C^{44}H^{33}O^{4}$; elle diffère peu de la colophane et de l'acide sylvique.

La myrrhine fond entre 89 et 94 degrés ; elle se dissout complétement dans l'éther et imparfaitement dans l'alcool. Sa dissolution est sans action sur le papier de tournesol.

La formule $C^{48}H^{32}O^{10}$ correspond à sa composition en centièmes. Cette matière résineuse, chauffée à 168°, fournit un liquide transparent très-acide : l'*acide myrrhique*, auquel M. Ruickoldt assigne la formule :

$$C^{48}H^{32}O^{8}.$$

Les combinaisons salines de cet acide n'ont pas été étudiées.

343. — Documents pour servir à la connaissance de l'huile de succin; par M. O. Döpping (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 239).

En soumettant à une nouvelle distillation les produits de la distillation ignée du succin, M. Döpping a obtenu le produit huileux que MM. Pelletier et Walter ont déjà examiné.

Cette huile fluide, légèrement jaunâtre, d'une odeur désagréable, de réaction faiblement acide, est soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, les huiles grasses; elle brûle avec une flamme fuligineuse. Purifiée par une lessive alcaline et par l'acide sulfurique étendu, puis abandonnée pendant quelques semaines au contact du chlorure de calcium, cette huile paraît composée de plusieurs produits isomériques, que l'on ne sépare pas par la distillation. Le point

d'ébullition s'établit, en effet, à 140 degrés, et s'élève graduellement jusqu'à 190 degrés.

Ces carbures d'hydrogène isomères de l'essence de térébenthine ne paraissent purs qu'après un séjour assez prolongé sur la chaux caustique. Lorsque l'huile est ainsi purifiée, le potassium y reste inaltérable; elle conserve sa transparence à l'air pendant un long espace de temps; elle n'absorbe pas l'oxygène; elle se dissout dans l'éther, moins bien dans l'alcool de 0,80 degrés; elle n'a ni réaction acide ni réaction alcaline; elle ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique ni dans l'acide nitrique froid; ce dernier la colore en brun au bout de quelque temps; à chaud, l'acide nitrique étendu l'attaque; il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se forme une masse résineuse jaune (musc artificiel), qui finit par se dissoudre dans l'acide par suite d'une ébullition prolongée; l'acide nitrique concentré l'attaque déjà à froid. L'huile dissout le soufre à chaud; celui-ci cristallise par le refroidissement. Elle ne dissout le succin qu'en très-petite quantité, tandis qu'elle dissout abondamment le caoutchouc. Sa densité est de 0,9928 à 10 degrés.

M. Döpping n'a pu prendre sa densité de vapeur. Le point d'ébullition de l'huile allait en s'élevant de plus en plus, et, au bout de quelque temps, le résidu contenu dans le ballon s'était changé en une matière brune très-consistante.

L'acide sulfurique concentré agit sur l'huile de succin; en agitant le mélange, il se colore en rouge, acquiert de la consistance, et se sépare, par le repos, en deux couches. L'odeur primitive de l'huile de succin est remplacée par une odeur assez agréable. Il se forme, dans ces réactions, des composés isomériques, toujours de même constitution que l'essence de térébenthine.

344. — Sur le succin gluant; par M. Glocker (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVI, p. 110).

M. Glocker a reconnu que le liquide contenu dans les cavités vésiculeuses du succin possédait une réaction acide. Cette matière, tantôt liquide, tantôt gluante, se trouve en trop petite quantité pour qu'on puisse en faire un examen convenable.

345. — Sur les acides valérianique et butyrique; par M. L. L. Bonaparte (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1076).

M. L. L. Bonaparte, frappé de l'odeur infecte qui se dégageait des blés avariés déchargés au port de Livourne, y a recherché les acides valérianique et butyrique. Ces acides s'y trouvent en effet en quantité notable.

On distille ces blés avec de l'eau, et l'acide valérianique surnage l'eau distillée dans laquelle l'acide butyrique se dissout. On sature par le carbonate de soude, on concentre, puis, par une addition d'acide nitrique, on obtient une couche oléagineuse d'acide valérianique; si l'on sature le liquide acide composé d'azotate de soude, d'acide azotique libre, d'acides valérianique et butyrique, avec de la soude, et qu'on traite le tout par l'alcool, on a une solution qui n'est, pour ainsi dire, composée que de butyrate de soude et de très-peu de valérianate de la même base. En évaporant ce sel à siccité, à une douce chaleur, en le décomposant avec la plus petite quantité possible d'acide azotique très-pur et assez étendu, on obtient une nouvelle couche oléagineuse qui se dissout dans l'eau en toutes proportions (acide butyrique), tandis que la couche obtenue en premier lieu (acide valérianique), y est beaucoup moins soluble.

346. — Examen d'un échantillon de froment malade; par M. J. Carty (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 189).

L'auteur a fait l'examen de la matière noire onctueuse contenue dans les grains d'un froment malade. Ce blé avait été récolté dans un sol fumé outre mesure par le guano. Les $\frac{9}{10}$ de la récolte étaient affectés de la maladie, tandis que la même espèce de semence de blé était parfaitement saine, dans un champ contigu qui n'avait pas reçu de guano.

Cette matière noire, d'une odeur désagréable, se sépare facilement. On broie d'abord les grains du blé dans un moulin, puis on tamise la poussière sur un morceau de mousseline.

L'alcool en extrait un corps gras ou résineux, en même temps qu'une huile fixe; l'eau bouillante dissout de la gomme et une matière extractive. Le résidu insoluble paraît être du ligneux mélangé de charbon.

Voici les résultats numériques obtenus par M. Carty :

Cire ou résine avec une huile fixe ..	7,0
Gomme et matière extractive.....	7,8
Ligneux et charbon.....	82,7
Sels	2,5
	100,0

Les sels consistaient surtout en phosphates terreux et silicate de potasse.

347. — De l'analyse des différentes mannes du commerce; par M. Leuchtweiss (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 124).

M. Leuchtweiss a essayé de déterminer les principes contenus dans les mannes du commerce ; il a examiné : 1° la manne en larmes ; 2° la manne en sorte ; 3° la manne capacy ; il commençait par détruire le sucre contenu dans ces mannes par la fermentation ; il évaporait le produit de cette fermentation à sec, et le résidu traité par l'alcool bouillant en séparait de la mannite. M. Leuchtweiss dresse un tableau comparatif des trois variétés de mannes :

	La manne en larmes.	La manne commune.	La manne capacy.
Eau	11,6	13,0	11,1
Matières insolubles	0,4	0,9	3,2
Sucre.....	9,1	10,3	15,0
Mannite.....	42,6	37,6	32,0
Substance mucilagineuse... Résine, acide organique... Matières azotées	40,0	40,8	42,1
Cendres.....	1,3	1,9	1,9
	105,0	104,5	105,3

348. — Notice chimique pour servir à la connaissance des champignons; par MM. Schlossberger et Döpping (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 106).

Les champignons, avant d'être soumis à la méthode analytique des auteurs, étaient desséchés à 100 degrés. Cette méthode consistait à déterminer l'eau, l'azote et les principes salins. L'azote a été dosé à l'aide du mélange de chaux potassique.

Dix espèces de champignons ont été soumises à cet examen.

	Pour 100 parties de champignons frais.				Pour 100 p. de matière desséchée à 100°.	
	Eau.	Substances solides.	Sels.	Azote.	Sels.	Azote.
1° Agaricus deliciosus...	80,9	13,1	0,90	0,61	6,9	4,6
2° Agaricus arvensis....	90,6	9,4	1,08	0,77	11,6	8,3
3° Agaricus glutinosus ..	93,7	6,3	0,30	0,29	4,8	4,6
4° Agaricus russula.....	91,2	8,8	0,83	0,37	9,5	4,2
5° Agaricus cantharellus.	90,6	9,4	1,05	0,30	11,2	3,2
6° Agaricus muscarius...	90,5	9,4	0,84	0,59	9,0	6,3
7° Boletus aureus	94,2	5,6	0,38	0,26	6,8	4,7
8° Lycoperdon echinatum.	...	..	...	...	5,2	6,1
9° Polyporus fomentarius.	...	..	...	...	3,0	4,4
10° Dædalea quercina....	...	..	...	...	3,1	3,2

On voit que les champignons prennent rang parmi les végétaux qui contiennent le plus d'eau ; les fruits charnus n'en paraissent pas contenir davantage. Ainsi s'explique leur croissance rapide, passée en proverbe. La quantité d'azote est aussi considérable et surpasse celle des autres végétaux ; les pois et les haricots ne contiennent que 3 ou 5 pour 100 d'azote.

Les cendres de champignons, comme celles des matières riches en protéine, contiennent une grande quantité de phosphates. La matière a manqué aux auteurs pour déterminer exactement la proportion des principes salins.

La partie cellulo-fibreuse des champignons dont M. Payen a reconnu l'identité avec la cellulose, a été étudiée dans le *polyporus fomentarius*.

La matière divisée avait été mise en digestion avec l'eau bouillante, la potasse, l'acide hydrochlorique et l'alcool ; desséchée à 100 degrés, elle s'est représentée dans ses éléments par du carbone et de l'eau. L'acide sulfurique étendu et bouillant l'a convertie en sucre de raisin.

Le dædalea quercina a fourni également de la cellulose pure ; ce dernier champignon contenait des quantités notables de phosphates tandis que le bois pourri, sur lequel il s'était développé, n'en contient que fort peu.

Le polyporus destructor a encore fourni de la cellulose.

La teinture d'iode n'a jamais communiqué aux champignons

une coloration qui pût y faire soupçonner la présence de l'amidon.

Dans tous les champignons que MM. Schlossberger et Döpping ont examinés, la mannite se trouvait accompagnée de sucre fermentescible. Plusieurs de ces champignons, conservés quelques jours dans une fiole ouverte, ont éprouvé la fermentation alcoolique. De ce nombre était l'*agaricus russula*, le *cantharellus emeticus*, etc. On obtint de l'alcool par la distillation.

Plusieurs de ces champignons sont riches en mucus végétal qui, par l'évaporation, fournit des membranes épaisses difficiles à séparer à l'état de pureté ; quelques tentatives faites pour déterminer la nature du gaz que dégagent les champignons frais, ont appris aux auteurs qu'il s'exhale toujours beaucoup d'acide carbonique, et, dans quelques espèces, de l'hydrogène carboné.

349. — Sur la matière colorante de la cochenille ; par M. Arppe (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 101).

Dans le travail que M. Preisser a exécuté sur les matières colorantes (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 385), il a fait usage de l'oxyde de plomb, précipité du nitrate par l'ammoniaque caustique. M. Arppe fait remarquer qu'il se forme ainsi un nitrate de plomb basique, et que l'acide nitrique doit être éliminé dans les épreuves ultérieures auxquelles M. Preisser a soumis les principes des matières colorantes.

L'examen de la cochenille, en particulier, a fourni à M. Arppe des résultats très-différents de ceux qui ont été obtenus par M. Preisser. En appliquant la méthode de ce dernier, il est arrivé à produire une liqueur rouge, acide, dont la concentration a donné lieu à un dégagement de vapeurs nitreuses. En concentrant davantage, l'oxydation fait des progrès, et l'on a en dernier lieu un produit jaune mélangé de cristaux d'acide oxalique.

Quelques essais n'ont conduit M. Arppe à aucun résultat satisfaisant pour l'isolement de la matière colorante de la cochenille ; il se croit en droit d'affirmer que jusqu'ici on ne l'a pas obtenue à l'état de pureté.

350. — Sur la quantité de sucre contenue dans la betterave, dite de Sibérie ; par M. R. Hermann (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIII, p. 246).

La betterave de Sibérie est cultivée dans plusieurs contrées de la

Russie sous le nom de betterave *ronde* ou *plate ;* mais elle n'y est employée que pour la nourriture des bestiaux. Plusieurs cultivateurs ayant prétendu que cette espèce de betterave est plus riche en sucre que la betterave blanche, M. Hermann a voulu s'assurer, par l'analyse, jusqu'à quel point cette prétention serait fondée.

Racine de betterave blanche de Silésie.

N° 1	11,40	pour 100 de sucre.
2	9,43	—
3	9,55	—
4	7,43	—

Racine de betterave de Sibérie.

N° 1	5,86	pour 100 de sucre.
2	5,10	—

351. — Analyse de trois espèces de fucus ; par M. Schweitzer (*Chemical Gazette*, 1845, n° 67, p. 336).

La différence de composition qui s'observe dans les cendres de plusieurs fucus peut expliquer comment ces plantes ne réussissent pas également bien comme engrais. M. Schweitzer a reconnu que dans le *laminaria saccharina* ce sont les carbonates alcalins qui dominent ; dans les *fucus vesiculosus et serratus* les sulfates sont en excès. Le plus ordinairement la soude est en proportion plus considérable que la potasse. Néanmoins, dans le *fucus laminaria* la proportion de la potasse l'emporte sur celle de la soude. Le même fucus renferme aussi plus d'iode que les autres.

Les différents fucus examinés par l'auteur n'ont exhalé aucune trace d'iode sous l'influence de la lumière solaire.

352. — De la composition des fucoïdes ; par M. Forchammer (*Institut*, 1845, n° 596, p. 198).

L'auteur de cette note a trouvé des quantités considérables de potasse dans les fucus qui croissent au bord de la mer. Cette proportion peut s'élever jusqu'à 5 et jusqu'à 8 pour 100. L'eau de la mer ne renferme, néanmoins, qu'une très-petite quantité de sels potassiques.

M. Forchammer pense que les fucus retirent peu à peu de l'Océan des quantités considérables de potasse, qui y sont entraînées par les eaux de pluie ; il pense aussi que les fucus qui ont végété sur la surface de certains schistes alunifères de la Scandinavie y ont puisé les

éléments nécessaires à leur nutrition, et que les schistes ont été eux-mêmes profondément modifiés dans leur constitution par le développement des fucus.

353. — Sur la fermentation saccharine ou glucosique ; par M. Bouchardat (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIV, p. 61).

M. Bouchardat s'occupe d'abord, dans ce Mémoire, de déterminer l'action de substances diverses qui peuvent agir sur l'amidon en gelée, à la manière de la diastase.

On peut ranger, en commençant par les plus actives, les substances essayées par M. Bouchardat dans l'ordre suivant :

Diastase,
Orge germée,
Albumine d'orge germée,
Gluten putréfié,
Chair putréfiée,
Ferment de bière,
Gluten brut, sec, en poudre,
Membrane interne de l'intestin grêle d'un pigeon,
Liquide intestinal d'un chien,
Membrane interne du gosier d'un pigeon,
Orge putréfiée,
Gluten brut frais,
Glutine,
Albumine végétale sèche,
Albumine végétale fraîche.

Le blanc d'œuf, la fibrine, la gélatine, les membranes intestinales et stomacales d'un chien, le ligneux et l'hordéine sont restés sans effet.

M. Bouchardat recherche ensuite quelles sont les matières qui peuvent s'opposer à l'action de la diastase sur l'amidon.

La gelée d'amidon soumise à l'expérience était composée de 1 de fécule pour 10 d'eau ; pour 100 grammes de cette gelée, M. Bouchardat ajoutait $0^{gr},1$ de diastase ou 5 grammes de poudre d'orge germée ; les diverses substances, employées à la dose de 1 gramme, étaient intimement mélangées avec la gelée d'amidon. On ajoutait ensuite la diastase et la température était maintenue à 60 degrés.

Les acides nitrique, sulfurique, phosphorique, hydrochlorique, oxalique, citrique et tartrique annulent complétement l'action de la diastase sur l'amidon. Avec l'acide formique, la fluidification n'est qu'entravée ; avec l'acide arsénieux, elle est ralentie ; l'action est

faible ou nulle avec l'acide prussique, et tout à fait nulle avec l'acide acétique.

Le tanin se borne aussi à entraver l'action sans l'anéantir.

Les alcalis caustiques détruisent la réaction ; leurs carbonates agissent moins énergiquement, et les bicarbonates n'ont qu'une influence très-faible.

Le chlore et le brome arrêtent entièrement la transformation.

Les sels de cuivre et de mercure agissent en empêchant la réaction ; le nitrate d'argent, l'alun et le sulfate sesquiferrique en font autant.

Les sels neutres, sulfates, phosphates, chlorures de métaux alcalins et terreux n'agissent pas. La salicine et l'urée ne nuisent en rien à la transformation ; les alcaloïdes ne l'entravent que faiblement.

La créosote, l'alcool, les éthers et les essences ne troublent en aucune façon la conversion de l'amidon en sucre.

M. Bouchardat termine en remarquant que les globules sont étrangers à l'action de la diastase qui conserve toute son énergie lorsqu'elle est employée en dissolution limpide. Si l'action vient à languir pendant vingt-quatre heures, soit par abaissement de la température, soit par impuissance de la diastase, le microscope permet de découvrir dans le dépôt, au milieu de débris amorphes, des globules d'une grande ténuité (peut-être des globulins amidonnés) ; mais ces globules très-petits ne partagent en rien l'énergique propriété de la diastase.

354. — Sur les quantités de carbone contenues dans différentes espèces de houilles; par M. Fairbairn (*Institut*, 1845, n° 603, p. 257).

En étudiant les meilleures conditions pour la combustion de la houille, M. Fairbairn a été conduit à déterminer les proportions de carbone qui s'y trouvent contenues.

L'auteur fournit le tableau suivant :

Le caking coal renferme	75,48	de carbone.
Le splint coal	75,00	
Le chevay coal	74,45	
Le cannel coal	64,72	
La houille de grille du pays de Galles.	88,06	
L'anthracite du même pays	89,70	

La houille schisteuse du même pays...	84,17
La houille de grille du Derbyshire....	52,88
Le cannel coal du même pays	48,03

355. — Analyse du gaz de houille; par M. Th. Richardson (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVII, p. 24).

Le gaz analysé est celui qui alimente la ville de Newcastle-sur-Tyne. Il renfermait en 100 parties :

	I.	II.
Gaz oléfiant.....	10,19	9,25
Hydrogène carboné...	31,35	36,05
Hydrogène.....	28,80	30,17
Oxyde de carbone....	16,28	11,42
Azote.....	13,35	14,01
Acide carbonique.....	traces	traces.
Air atmosphérique ...	0,48	0,50
Vapeur de naphte	traces	traces.
Ammoniaque.....	traces	traces.
	100,45	101,40

Les houilles de Newcastle, Durham et du Lancashire ont été examinées avec soin par M. Richardson; les deux premières renfermaient (1) :

Carbone	85,613
Hydrogène	5,205
Azote et oxygène..	7,226
Cendres.....	1,956
	100,000

Quant à celle du Lancashire, elle a fourni à peu près les mêmes résultats, à l'exception d'une légère diminution dans le carbone et d'une proportion de cendres un peu plus considérable; ainsi on a trouvé :

Carbone	82,90
Hydrogène	5,86
Azote et oxygène...	7,91
Cendres	3,26
	99,93

(1) Institut, 1845, n° 603, p. 257.

356. — Sur un changement curieux survenu dans la composition de certains os; par M. Robert WARINGTON (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 195).

Les chasseurs de phoques ont eu l'habitude, pendant une longue série d'années, de fréquenter l'île d'Ichaboe, où ils extrayaient l'huile de ces animaux. Les squelettes étaient ensuite rejetés et devenaient la proie des oiseaux de mer. Les excréments de ces oiseaux, unis aux débris osseux des phoques, composent les masses de guano aujourd'hui exploitées.

M. Warington a soumis à l'analyse une substance cristalline mélangée au guano précédent. Cette substance paraît remplacer les os dont elle conserve jusqu'à un certain point la forme; plusieurs échantillons retiennent même des portions de fibres musculaires, sèches et pulvérulentes, mais fortement adhérentes.

L'analyse de cette matière a permis d'y reconnaître la présence presque exclusive du sulfate de potasse et du sulfate d'ammoniaque.

Dans un cas M. Warington a trouvé 4 équivalents de sulfate de potasse pour 1 équivalent de sulfate d'ammoniaque ; mais ces proportions ne sont pas constantes.

Les matières brunes étrangères à la constitution saline qui vient d'être indiquée ne dépassent guère 10 pour 100.

357. — Sur la composition de quelques espèces de guano de l'Amérique du Sud; par M. DENHAM SMITH (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 123).

M. Denham Smith a déterminé avec soin la composition de plusieurs guanos de l'Amérique du sud; il examine successivement 1° la partie soluble dans l'eau froide; 2° la partie insoluble dans l'eau froide et soluble dans l'eau bouillante en grand excès; 3° enfin, le résidu insoluble dans l'eau bouillante.

Nous avons reproduit (ci-dessus, p. 378) une méthode à l'aide de laquelle M. Denham Smith dose la proportion d'ammoniaque contenue dans cet engrais, ainsi que le procédé qui lui permet de séparer la chaux de la magnésie (ci-dessus, p. 139).

Voici les résultats fournis par les espèces soumises à l'analyse :

N° 1. *Guano concret*, d'une couleur de tabac, mélangé de petites masses d'un blanc sale de la grosseur d'une bille.

Composition calculée :

Soluble dans l'eau froide.	Eau hygroscopique et combinée	222,00
	Chlorhydrate d'ammoniaque	25,50
	Sulfate de potasse et traces de sulfate de soude	80,00
	Oxalate d'ammoniaque	74,00
	Phosphate d'ammoniaque	63,30
	Matière organique	15,00
	Urate d'ammoniaque	154,18
Soluble dans l'eau bouillante.	Acide urique	25,16
	Matière animale avec eau et traces d'ammoniaque	11,80
	Phosphate de magnésie et d'ammoniaque	5,64
	Phosphate de soude?	1,20
	Phosphate de chaux	1,86
Insoluble dans l'eau.	Oxalate de chaux	25,60
	Phosphate de chaux	197,50
	Phosphate de magnésie	20,30
	Silice, etc.	15,60
	Humus	26,36
	Autre matière organique avec eau	34,56
	Perte	0,44
		1000,00

N° 1. Nombres de l'analyse :

Soluble dans l'eau froide.	Eau hygroscopique et combinée	222,00
	Acide hydrochlorique	17,50
	Acide sulfurique	36,40
	Acide oxalique	50,30
	Acide phosphorique	43,00
	Potasse	43,71
	Ammoniaque	52,05
	Matière organique	15,00
Soluble dans l'eau bouillante.	Acide urique	165,23
	Ammoniaque	14,77
	Acide phosphorique	4,19
	Chaux	1,00
	Magnésie	0,77
	Soude ?	0,57
	Matière animale, eau	13,31
		679,80

	Report...	679,80
Insoluble dans l'eau.	Acide oxalique	14,40
	Acide phosphorique	102,03
	Chaux	118,72
	Magnésie	7,25
	Silice, etc.	15,60
	Humus	26,36
	Eau avec matière organique	34,56
	Perte	1,28
		1000,00

N° 2. Cet échantillon ressemblait beaucoup au précédent; les boules présentaient parfois une structure cristalline :

Composition calculée :

Soluble dans l'eau froide.	Eau	215,10
	Matière organique et eau	61,74
	Sulfate de soude	37,90
	Phosphate de soude	35,82
	Phosphate de chaux	12,56
	Phosphate d'ammoniaque et biphosphate.	30,06
	Phosphate de potasse	20,02
	Chlorhydrate d'ammoniaque	35,22
	Oxalate d'ammoniaque	100,38
Soluble dans l'eau bouillante.	Urate d'ammoniaque	25,12
	Phosphate ammoniaco-magnésien	4,04
	Phosphate de soude ?	1,28
	Phosphate de chaux	2,88
	Matière animale	6,38
Insoluble dans l'eau.	Oxalate de chaux	107,26
	Phosphate de chaux	192,00
	Phosphate de magnésie et traces de phosphate d'ammoniaque	19,84
	Humus	20,60
	Matière organique	11,40
	Eau	42,42
	Silice, etc.	16,48
	Perte	1,50
		1000,00

N° 2. Nombres de l'analyse :

Soluble dans l'eau froide.	Eau	215,10
	Matière organique	61,74
	Acide sulfurique	21,06
	Acide phosphorique	55,02
	Acide oxalique	68,18
	Acide hydrochlorique	24,14
	Chaux	6,56
	Ammoniaque	51,68
	Potasse	11,44
	Soude	33,70
Soluble dans l'eau bouillante.	Acide phosphorique	4,30
	Magnésie	0,56
	Ammoniaque	2,66
	Soude ?	0,60
	Acide urique	23,08
	Chaux	1,26
	Matière animale et eau	7,40
Insoluble dans l'eau.	Acide oxalique	60,32
	Acide phosphorique	103,96
	Chaux	145,74
	Magnésie	7,08
	Humus	20,60
	Matière organique	11,40
	Eau	42,42
	Silice	16,48
	Perte, etc.	3,52
		1000,00

La couleur des échantillons n°s 3 et 4 était plus foncée que celle des précédents.

N° 3. Composition calculée :

Soluble dans l'eau froide.	Eau	204,20
	Oxalate d'ammoniaque	93,90
	Phosphate d'ammoniaque	61,24
	Phosphate de potasse	77,32
	Sulfate de soude	259,44
	Chlorure de sodium	29,22
	Matière organique	6,68
		732,00

	Report...	732,00
Soluble dans l'eau bouillante.	Phosphate ammoniaco-magnésien et traces de phosphate de soude.....	7,84
	Matière organique	8,60
Insoluble dans l'eau.	Oxalate de chaux	109,58
	Phosphate de chaux	62,70
	Phosphate de magnésie...	8,74
	Humus, etc.....	8,62
	Silice	7,20
	Eau.....	49,74
	Perte.....	4,98
		1000,00

N° 3. Nombres de l'analyse :

Soluble dans l'eau froide.	Eau.....	204,20
	Acide oxalique	63,78
	Acide phosphorique	79,50
	Acide sulfurique.....	144,14
	Ammoniaque	50,00
	Potasse.....	38,42
	Sodium.....	11,09
	Soude.....	115,30
	Chlore.....	18,13
	Matière organique.....	6,68
Soluble dans l'eau bouillante.	Magnésie.....	1,08
	Ammoniaque	0,81
	Acide phosphorique	3,89
	Eau et matière animale.....	10,66
Insoluble dans l'eau.	Chaux.....	81,78
	Acide oxalique	61,64
	Magnésie.....	3,12
	Acide phosphorique	34,48
	Silice.....	7,20
	Eau.....	49,74
	Humus	8,62
	Perte	5,74
		1000,00

N° 4. Composition calculée :

Soluble dans l'eau froide.	Eau	106,66
	Chlorhydrate d'ammoniaque	4,43
	Chlorure de sodium	9,50
	Phosphate de potasse	14,94
	Sulfate de soude	12,23
	Matière organique	2,40
	Oxalate d'ammoniaque	traces.
Soluble dans l'eau bouillante.	Matière organique	10,00
	Phosphate de chaux et traces de magnésie	11,37
	Phosphate de soude	traces.
Insoluble dans l'eau.	Silice	20,43
	Humus, matière organique	29,73
	Phosphate de chaux	664,47
	Phosphate de magnésie	30,56
	Eau	80,60
	Perte	2,68
		1000,00

N° 4. Nombres de l'analyse :

Soluble dans l'eau froide.	Eau	106,66
	Chlore	8,66
	Acide phosphorique	6,40
	Acide sulfurique	6,80
	Matière organique	2,40
	Ammoniaque	1,40
	Potasse et soude	19,07
Soluble dans l'eau bouillante.	Matière organique	10,00
	Acide phosphorique	5,25
	Chaux	6,12
Insoluble dans l'eau.	Matière organique, humus	29,73
	Silice	20,43
	Acide phosphorique	385,60
	Chaux	298,53
	Magnésie	10,90
	Eau	80,60
	Perte	1,45
		1000,00

L'échantillon n° 5, *guano salin*, se trouvait en masses irrégulières; sa cassure présentait une structure cristalline; il était déliquescent, et sa solution a fourni des cristaux d'oxalate et de sulfate de soude et de chlorure de sodium.

Composition calculée :

Soluble dans l'eau froide.	Eau	77,00
	Sulfate de soude	191,77
	Oxalate de soude	105,63
	Phosphate de soude	3,60
	Phosphate de potasse	49,47
	Chlorure de potassium	41,63
	Chlorure de sodium	286,31
	Chlorhydrate d'ammoniaque	30,30
	Matière organique et eau	25,53
Soluble dans l'eau bouillante.	Phosphate de chaux	1,10
	Phosphate ammoniaco-magnésien	1,33
	Matière animale et eau	7,56
Insoluble dans l'eau.	Silice	4,20
	Oxyde de fer et alumine	1,50
	Phosphate de magnésie	25,80
	Phosphate de chaux	131,13
	Humus, matière organique, eau	18,36
		1002,22

N° 5. Nombres de l'analyse :

Soluble dans l'eau froide.	Eau	77,00
	Acide sulfurique	106,54
	Acide oxalique	55,63
	Acide phosphorique	23,10
	Acide hydrochlorique	20,76
	Chlore	192,22
	Soude	136,93
	Sodium	114,52
	Potasse	28,27
	Potassium	21,91
	Ammoniaque	9,54
	Matière organique et eau	25,53
		811,95

	Report...	811,95
Soluble dans l'eau bouillante.	Chaux	0,60
	Magnésie	0,18
	Acide phosphorique	0,66
	Matière organique et eau	7,90
	Ammoniaque	0,15
Insoluble dans l'eau.	Silice	4,20
	Oxyde de fer et alumine	1,50
	Chaux	71,63
	Magnésie	9,21
	Acide phosphorique	76,09
	Matière organique, humus, etc.	18,36
		1002,43

358. Analyse de deux espèces de guano du Pérou et de l'Afrique; par M. Kersten (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 361).

Deux échantillons de guano du Pérou ont donné, en 100 parties :

1° Matières organiques combustibles dont 3,2 pour 100 d'acide humique, et 2,7 pour 100 d'acide urique 36,5
Ammoniaque 8,6
Phosphate de chaux et magnésie 20,5
Sels alcalins fixes (phosphates, sulfates de potasse et de soude, et chlorures de ces bases) 6,5
Résidu insoluble dans les acides (silice) 1,5
Eau 26,0
99,6

2° Matières organiques combustibles dont 3,2 d'acide humique et une trace d'acide urique 35,0
Ammoniaque 7,5
Phosphate de chaux et de magnésie 22,5
Sels alcalins fixes 8,2
Résidu insoluble dans les acides (silice) 2,0
Eau 25,0
100,2

Le guano d'Afrique a fourni :

Matières organiques combustibles, dont 6,5 pour 100 d'acide humique et traces d'acide urique	39,5
Ammoniaque	9,5
Phosphate de chaux et de magnésie	17,5
Sels alcalins fixes	7,3
Résidu insoluble dans les acides (silice)	1,3
Eau	25,0
	100,1

359. — Expériences sur l'emploi du phosphate ammoniaco-magnésien comme engrais; par M. Boussingault (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 722).

Les nombreuses analyses que M. Boussingault a faites à l'occasion de ses recherches sur les assolements, ont montré une relation remarquable dans l'association de plusieurs des éléments qni entrent dans la constitution des plantes. Ainsi la magnésie, cette terre que l'on croit si nuisible à la végétation, se rencontre constamment dans les cendres, et sa proportion est toujours dans un certain rapport avec celle de l'acide phosphorique; aussi est-on conduit à admettre que les parties minérales du froment, du maïs, des légumineuses, contiennent très-souvent du phosphate de magnésie.

D'un autre côté, en examinant avec attention l'ensemble de la composition d'une substance végétale alimentaire, on aperçoit une connexion évidente entre l'azote et l'acide phosphorique, ce qui semble indiquer que, dans l'organisation végétale, les phosphates appartiennent plus particulièrement aux principes azotés nutritifs, et qu'ils les suivent jusque dans l'organisme des animaux qui les assimilent.

Ce sont ces considérations sur lesquelles M. Boussingault a déjà insisté dans son *Économie rurale*, qui l'ont engagé à essayer, comme engrais, le phosphate ammoniaco-magnésien.

Ce sel renferme effectivement les éléments qui paraissent le plus nécessaires au développement des plantes : l'acide phosphorique qui, à l'état de phosphate, fait partie de toutes les semences; la magnésie, qui se rencontre presque toujours dans les cendres; l'ammoniaque, qui contribue, avec l'azote de l'atmosphère, à la production

des substances azotées. Le phosphate ammoniaco-magnésien possède d'ailleurs une des propriétés qui appartiennent au gypse, et qui est des plus rassurantes dans son emploi ; c'est une très-faible solubilité. Un sel peu soluble, s'il est utile par sa nature, ne peut pas devenir nuisible par sa proportion, parce que l'eau qui doit être absorbée par les racines n'en prend jamais qu'une très-faible quantité.

Le 1er mai, M. Boussingault a mis de la terre arable dans plusieurs vases de grès qui en contenaient chacun 15 décimètres cubes. Ces vases ont été divisés en deux séries : dans la première, il a ajouté au sol de chaque vase 16 grammes de phosphate ammoniaco-magnésien et une semence déjà germée de maïs hâtif (maïs quarantain). Tous les plants ont été exposés en pleine campagne, et, quand la sécheresse l'a exigé, on les a arrosés avec le même volume d'eau.

Dans les quinze jours qui ont suivi la sortie de terre, les plants ont tous présenté la même apparence, la même vigueur. Ce n'est qu'à partir du vingt-cinquième jour que l'on commença à s'apercevoir d'une différence qui s'est toujours maintenue depuis cette époque.

Le 25 juillet, les plants de la première série, ceux qui avaient reçu du phosphate, avaient une hauteur double, et un diamètre de tige triple de la hauteur et du diamètre du maïs venu dans la terre normale. Le 25 août, ces rapports ne furent plus tout à fait les mêmes : le maïs de la première série avait une fois et demie la hauteur et deux fois le diamètre du maïs de la seconde série.

Tous les plants ont fleuri et épié en même temps. Ceux qui s'étaient développés sous l'influence du sel double, portaient deux épis complets et un épi avorté ; les autres soutenaient un épi complet et un épi avorté. C'est dans cette dernière condition que se trouvait généralement, cette année, le maïs hâtif cultivé en pleine terre. Le grain des premiers plants pesait $2\frac{1}{4}$, celui des seconds pesait 1.

M. Boussingault termine en s'exprimant ainsi : « J'attache généralement assez peu d'importance aux essais agricoles faits sur une petite échelle ; cependant, lorsqu'il s'agit d'un engrais nouveau, j'ai pour habitude de l'éprouver d'abord, comme je l'ai fait dans cette circonstance, avant de procéder plus en grand ; aussi n'aurais-je pas communiqué les résultats que je viens de faire connaître, s'ils n'eussent été aussi extraordinairement prononcés. J'ai déjà expérimenté, soit en petit, soit en grand, sur bien des engrais, mais je n'avais pas encore obtenu des effets différentiels aussi saillants.

« L'année prochaine, je me propose de faire des expériences dans la grande culture, les seules qui, en définitive, soient propres à fournir des données économiques. A cet effet, je me suis entendu avec M. Schattenmann, qui dirige avec tant d'habileté la fabrique de produits chimiques de Bouxwiller. Par suite de la fabrication de la colle d'os, M. Schattenmann peut disposer d'une quantité considérable de phosphate de chaux déjà dissous dans l'acide chlorhydrique, et dont, par conséquent, il est facile d'isoler l'acide phosphorique. Cet acide extrait, la préparation du phosphate double ne peut plus présenter de difficultés sérieuses dans un établissement qui produit des sels ammoniacaux, et qui se trouve en outre dans le voisinage de gisements fort importants de dolomie. Si d'ailleurs, comme je suis très-disposé à le penser, le phosphate double présente un avantage réel sur l'emploi des autres sels ammoniacaux comme engrais, on conçoit qu'il sera très-facile de transformer le guano en phosphate ammoniaco-magnésien en faisant intervenir la magnésie, une des substances qui sont le plus répandues à la surface du globe. »

360. — Analyse du fumier de ferme; par M. Thomas Richardson (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVII, p. 23).

Le fumier analysé était un échantillon moyen pris à l'instant où on allait le répandre sur la terre.

Fumier de ferme.

1° A l'état frais :

Eau	64,96
Matières organiques	24,71
Sels inorganiques	10,33
	100,00

2° Desséché à 100 degrés :

Carbone	37,40
Hydrogène	5,27
Oxygène	25,52
Azote	1,76
Cendres	30,05
	100,00

3° Matières inorganiques.

A. *Portion soluble dans l'eau.*

Potasse	3,22	
Soude	2,73	
Chaux	0,34	
Magnésie	0,26	
Acide sulfurique	3,27	
Chlore	3,15	
Silice	0,04	13,01

B. *Portion en partie soluble dans l'acide hydrochlorique.*

Silice	27,01	
Phosphate de chaux	7,11	
Phosphate de magnésie	2,26	
Phosphate de fer	4,68	
Phosphate de manganèse	traces.	
Phosphate d'alumine	traces.	
Carbonate de chaux	9,34	
Carbonate de magnésie	1,63	
Sable	30,99	
Carbone	0,83	
Alcalis et pertes	3,14	86,99
		100,00

Cette analyse montre que le fumier a une composition à peu près semblable dans les différentes localités.

361. — Sur les coprolithes du Macropoma Mantellii et sur les dents fossiles du requin ; par M. Quadrat (*Annalen der Chemie*, t. LV, p. 360).

Dans le calcaire de Kofstiz, près de Bilin, en Bohême, on trouve, outre des dents de requins antédiluviens, beaucoup de coprolithes de *macropoma mantellii.*

Composition de ce coprolithe, en 100 parties :

Phosphate de chaux basique	50,31
Carbonate de chaux	32,21
	82,52

Report...	82,52
Fluorure de calcium.....	0,79
Silice	0,14
Oxyde ferrique.....	2,07
Alumine.....	6,42
Matières organiques azotées..	7,37
	99,31

362. — Analyse de dents molaires fossiles du rhinocéros minutus; par M. Meyer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 369).

Ces dents contiennent en 100 parties :

Chaux.....	47,90
Magnésie.....	0,52
Peroxyde de fer ...	1,36
Potasse.....	0,45
Soude.....	0,93
Acide phosphorique.	39,22
Acide sulfurique...	1,43
Fluor	2,10
Chlore.....	traces.
Acide carbonique..	2,03
Matière organique..	4,90
	100,84

363. — Procédé pour préparer avec l'urine un phosphate de chaux et de magnésie propre aux besoins agricoles; par M. John Stenhouse (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVII, p. 289).

Pour tirer parti de l'acide phosphorique contenu dans les urines, M. Stenhouse propose de les traiter par un lait de chaux. On obtient ainsi dans l'urine même, étendue de dix fois son poids d'eau, un précipité gélatineux, qui se rassemble au fond des vases. Ce précipité, séparé par décantation du liquide surnageant, est recueilli sur des toiles et desséché à l'air.

Il renferme, après dessiccation complète à 100 degrés :

Chaux	44,96
Magnésie	1,32
Acide phosphorique	40,18
Perte par la calcination. Matière organique, eau.	13,54
	100,00

Ce sel, qui peut être employé comme engrais, contient une certaine proportion d'azote, qui a varié de 0,88 à 2 pour 100.

M. Stenhouse a constaté qu'en ajoutant au précipité une petite quantité de charbon de bois en poudre fine, on facilitait la dessiccation du produit. L'addition du charbon a d'ailleurs l'avantage de condenser le gaz ammoniac des urines qui commencent à se putréfier.

364. — Sur les cendres du ferment; par M. Mitscherlich (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXVI, p. 231). — **Analyses des cendres de différents végétaux;** par plusieurs auteurs (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 331 et suivantes).

L'analyse des cendres végétales a donné lieu, depuis quelque temps, à des recherches nombreuses. La combustion complète des éléments organiques offre, dans la pratique, des difficultés que l'on n'y aurait réellement pas soupçonnées. MM. Will et Fresenius ont fourni certaines indications générales, qui ont servi de bases à des recherches exécutées récemment dans le laboratoire de Giessen. Nous reproduisons, dans cet article, les nombres analytiques obtenus par les différents chimistes qui se sont livrés à ces recherches; mais, avant d'arriver à ce détail, nous fournissons des extraits étendus d'un travail de M. Mitscherlich sur les cendres du ferment. Cet illustre chimiste a imaginé une méthode d'incinération complétement neuve, et, quant à la séparation des différents principes organiques, il trace une marche particulière, que nous combinerons en quelques points avec les indications fournies par MM. Will et Fresenius (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. L, p. 363).

La combustion parfaite du ferment et l'analyse exacte des substances minérales qu'il contient, présentent des difficultés que l'on doit attribuer à la présence des phosphates insolubles; et déjà la division du ferment desséché est une opération laborieuse.

M. Mitscherlich emploie, pour réduire en poudre le ferment des-

séché, un appareil construit sur le même principe que les moulins à café. On obtient d'abord une division grossière, qui donne ensuite une poudre extrêmement fine. Le même appareil peut servir à diviser commodément les semences de plantes bien desséchées et torréfiées.

Quant à la calcination, M. Mitscherlich rejette les creusets de Hesse et de porcelaine, et même ceux de platine. La masse, en se fondant, pénètre dans la substance du creuset de Hesse; la porcelaine elle-même est décomposée. Les phosphates acides, le charbon et le platine, chauffés ensemble, donnent du phosphure de platine, et si les cendres contiennent de la chaux, de la potasse, de la silice, le verre qui se forme se fixe solidement sur le platine, en produisant du siliciure de platine. La combustion du charbon se fait en outre très-difficilement dans ces vases.

D'un autre côté, à la haute température qu'il faut employer dans ce mode de combustion, les phosphates se décomposent. M. Erdmann dit l'avoir constaté par des expériences directes. S'il y a assez d'acide silicique, tout l'acide phosphorique peut être éliminé et décomposé.

On évite ces inconvénients en faisant la combustion dans un tube de verre, sur une lame d'argent, et dans un courant d'oxygène. Mais comme, dans les points où l'argent et le verre se trouvent en contact, le métal s'oxyde, il faut entourer la lame d'argent d'une feuille de platine. La lame d'argent doit être roulée sous forme de nacelle, et enveloppée par la lame de platine de manière que l'argent ne se trouve nulle part en contact avec le verre. On pèse les deux nacelles métalliques, on y verse la substance à brûler, puis on pèse de nouveau ; on fait glisser la nacelle dans l'intérieur du tube de verre, qui doit avoir environ 3 centimètres de diamètre, et qui communique, d'un côté, avec un appareil générateur d'acide carbonique et, du côté opposé, avec un récipient propre à condenser les produits volatils.

Le tube de verre est d'abord chauffé doucement ; on en élève graduellement la température jusqu'au rouge faible, et le courant d'acide carbonique est maintenu jusqu'à ce qu'il ne se condense plus aucun produit de décomposition. Le tube est incliné vers le récipient, afin que les produits de distillation puissent s'y écouler ; il ne s'en condense aucune trace entre le tube de dégagement et la matière.

Cette première partie de l'opération étant achevée, on fait communiquer le tube à combustion avec un réservoir de gaz oxygène, qui vient circuler à la place de l'acide carbonique. La portion antérieure de la substance s'allume au contact de l'oxygène sans la moindre détonation, ce qu'on ne saurait éviter si l'on ne faisait pas préalablement arriver de l'acide carbonique. Pour régler le courant d'oxygène, on se laisse guider par la combustion, qui doit être aussi lente que possible ; 12 grammes de ferment, et autant de grains de blé, peuvent être complétement brûlés dans l'espace d'une heure.

La combustion terminée, on pèse la lame d'argent et la lame de platine avec le résidu, dont on détermine ainsi le poids.

La lame d'argent est ensuite portée, avec le résidu, dans un matras, et on dissout le tout avec de l'acide nitrique étendu. Si la substance laisse des cendres fusibles comme le ferment, il peut se former un peu de carbure d'argent, qui s'attache au platine, mais qui peut en être facilement détaché par l'acide nitrique. Si l'acide nitrique laissait une partie insoluble, elle serait entièrement séparée par la filtration, et mise en digestion dans de l'acide chlorhydrique très-concentré. Il se dissout ainsi du phosphate acide de potasse, qui était devenu insoluble par la fusion. La solution nitrique est ensuite précipitée par cette dernière solution ou par l'acide chlorhydrique ; on la filtre, on évapore le liquide filtré à sec, et on redissout le résidu dans l'eau, additionnée d'une très-petite quantité d'acide.

S'il restait un résidu insoluble dans les acides, ce résidu serait dû à de la silice, ou à d'autres mélanges étrangers, par exemple du sable; la silice est séparée du sable par l'ébullition avec une solution potassique.

On traite la solution acide par l'ammoniaque ; il se précipite des phosphates de chaux, de magnésie, d'oxyde de fer et d'alumine ; on peut ensuite dissoudre ce précipité dans de l'acide acétique, et, en traitant cette solution par l'acide oxalique, on sépare la chaux, de même qu'on sépare, par l'ammoniaque, la magnésie à l'état de phosphate double.

Néanmoins, comme le phosphate de chaux ainsi que le phosphate de baryte ne sont pas complétement précipités par l'ammoniaque, même en évitant un excès d'acide ; comme l'acide oxalique donne toujours dans un liquide ainsi traité un précipité de chaux, et comme enfin un excès de sels ammoniacaux peut faire que toute la chaux reste dans la liqueur, il faut avoir soin de précipiter par l'acide oxa-

lique la chaux qui pourrait en échappant à l'ammoniaque rester en dissolution (1).

Lorsqu'on a précipité par l'ammoniaque des cendres riches en acide phosphorique, l'acide acétique ne redissout pas le phosphate de peroxyde de fer ; le fer reste sous forme d'un précipité blanc jaunâtre, gélatineux, qu'on peut laver, calciner et calculer alors d'après la formule $3PhO^5, 2Fe^2O^3$.

Quant à la détermination de l'acide phosphorique, M. Mitscherlich conseille de la faire par la méthode de M. Berthier. On dissout dans un mélange d'acides nitrique et hydrochlorique une quantité connue de fer métallique, et le perchlorure de fer, ainsi obtenu, est versé dans la solution préalablement précipitée par l'ammoniaque et saturée de nouveau par un peu d'acide hydrochlorique. On précipite enfin simultanément l'oxyde de fer introduit et tout l'acide phosphorique.

Le liquide provenant des précipitations précédentes est évaporé dans une capsule de porcelaine, et le résidu est fortement chauffé de manière à détruire les sels ammoniacaux. Le chlorure de magnésium est converti en magnésie par l'oxyde de mercure ; la magnésie est elle-même calcinée et pesée ; restent enfin les chlorures alcalins ; ils sont fondus et pesés, puis dissous dans un peu d'eau et traités par un excès de bichlorure de platine. La liqueur séparée du chlorure double de potassium et de platine est évaporée, puis reprise par l'alcool, qui dissout le chlorure double de platine et de sodium. La

(1) M. Mitscherlich fait remarquer à ce sujet que l'acide acétique dissout le phosphate de chaux, tantôt complétement, tantôt au contraire, d'une manière incomplète ; ce qui dépend de la formation d'un phosphate de chaux cristallin insoluble dans l'acide acétique. Ce composé s'obtient facilement en dissolvant le phosphate de chaux dans l'acide hydrochlorique, en précipitant la liqueur par l'ammoniaque, et redissolvant le précipité dans l'acide acétique concentré. Exposée au repos, la liqueur laisse déposer lentement à froid, promptement à chaud des cristaux de phosphate de chaux, insolubles dans l'acide acétique.

Des exemples de ce genre ne sont pas rares, les iodates de chaux, de strontiane, de zinc, de cuivre, formés par l'addition de l'acide iodique aux solutions solubles de ces bases, en fournissent des exemples frappants. Lorsqu'on traite une solution de nickel ou de cobalt un peu concentrée par l'acide oxalique, l'oxalate de nickel ou de cobalt reste aussi quelque temps en dissolution, puis il se dépose sous forme de poudre cristalline qu'on ne redissout pas, même en y ajoutant cent fois plus d'eau.

solution alcoolique est évaporée à sec et calcinée jusqu'à décomposition du sel double ; le chlorure de sodium reste intact ; on le traite par l'eau ; on évapore la solution filtrée, on calcine et on pèse. Il ne faut considérer ce sel comme du chlorure de sodium qu'autant qu'il se dissout dans une solution alcoolique de bichlorure de platine, et que, décomposé par l'acide sulfurique et calciné avec lui, il donne un sel très-soluble dans l'eau et dont les cristaux sont efflorescents.

MM. Will et Fresenius avaient proposé pour la détermination de la potasse et de la soude un procédé différent. Ils ajoutent à une partie de la liqueur de la baryte caustique, jusqu'à réaction alcaline ; on se débarrasse ainsi des acides sulfurique et phosphorique, du fer, de la magnésie ; on filtre, on lave le précipité, et dans la liqueur on verse du carbonate d'ammoniaque qui précipite l'excès de baryte et les sels barytiques. On chauffe jusqu'à ce que le précipité soit devenu lourd et grenu ; on filtre de nouveau la liqueur qui retient le chlorure de sodium et de potassium ; on évapore à siccité, et le résidu est calciné jusqu'à expulsion complète des sels ammoniacaux. Le mélange des chlorures est ensuite traité comme à l'ordinaire par le bichlorure de platine.

Quant à l'acide phosphorique MM. Will et Fresenius le déterminent en le précipitant par une quantité suffisante de perchlorure de fer et d'ammoniaque ; le phosphate de fer surbasique est lavé, calciné et pesé. Ce dernier est redissous dans l'acide hydrochlorique, et la liqueur décomposée par l'hydrosulfate d'ammoniaque conduit à connaître le poids du fer. La différence des deux pesées donne l'acide phosphorique.

Bien que dans le mode de combustion de M. Mitscherlich les phosphates acides ne soient pas réduits par le charbon, il faut néanmoins s'assurer si les produits de distillation contiennent de l'acide phosphorique ; il est très-important d'y constater les acides chlorhydrique, sulfurique et sulfhydrique.

Si l'on brûle des semences, il faut d'abord en carboniser faiblement une portion pesée, puis en brûler une autre d'après la méthode indiquée, afin d'obtenir des quantités de cendres considérables.

Le ferment analysé par M. Mitscherlich d'après la méthode décrite était desséché au-dessus de 120° dans un bain d'alliage ; il perdit son eau sans se décomposer ; les produits de distillation ne contenaient pas d'acides chlorhydrique, sulfhydrique, sulfurique ou sulfureux. Les cendres du ferment ne contenaient, en fait d'acide,

que l'acide phosphorique, et en fait de bases, que la chaux, la magnésie et la potasse; il n'y avait ni oxyde de fer ni alumine. Du ferment frais donna, après la combustion, 7,65 pour 100 de résidu, et en 100 parties

41,8 Acide phosphorique.
39,5 Potasse.
16,8 Phosphate de magnésie $2MgO, PhO^5$.
2,3 Phosphate de chaux $2CaO, PhO^5$.

Il contient des traces de silice; la soude n'y existe pas; si l'acide phosphorique s'y trouve à l'état de phosphate neutre ou acide, on obtient 40,3 de phosphate acide potasse, ou bien 41,0 de phosphate de potasse neutre.

Du froment frais inférieur (unterhefe) donna, après la combustion, 7,51 et 7,66 pour 100 de résidu; en 100 parties

39,5 Acide phosphorique.
28,3 Potasse.
22,6 Phosphate de magnésie $2MgO, PhO^5$.
9,7 Phosphate de chaux $2CaO, PhO^5$.

Il contient, en admettant un phosphate neutre ou un phosphate acide, 60,0 de phosphate acide de potasse KO, PhO^5, et 7,8 de phosphate neutre $2KO, PhO^5$.

En traitant le ferment, par l'alcool et l'eau, à diverses reprises, on obtient du phosphate acide de potasse en cristaux déterminables; c'est à ce sel qu'est due la réaction acide du ferment et de son eau de lavage.

La bière qui avait fourni ce ferment, donna, après l'évaporation, un résidu qui, après sa combustion, laissa 0,307 pour 100 de cendres contenant en 100 parties

20,0 Acide phosphorique.
40,8 Potasse.
0,5 Soude.
20,0 Phosphate de magnésie $2MgO,PhO^5$.
2,6 Phosphate de chaux $2CaO,PhO^5$.
16,6 Silice.

Une partie de la potasse se trouve sans doute combinée dans la

bière avec l'acide qui se détruit par la combustion, de manière que la bière peut renfermer du phosphate acide. La soude se trouve dans la bière à l'état de chlorure, car elle se rencontre comme telle dans les semences. La silice que l'eau enlève à l'orge est sans doute dissoute à la faveur des phosphates alcalins.

Analyse des principes inorganiques de quelques végétaux de la basse Styrie; par M. Franz Hruschauer.

Ces analyses portent sur des tiges de vigne provenant de trois localités différentes : la vigne I croît à l'est de la ville de Gratz, dans un terrain siliceux ; la vigne II croît dans un calcaire de transition, au pied d'une montagne située à l'ouest de la ville ; la vigne III croît à 18 lieues environ plus loin, dans un climat plus doux, sur un terrain schisteux.

Ces vignes contiennent, en 100 parties :

Vigne n° I.

	En 100 parties.	Déduction faite de l'acide carbonique du carbone et du sable.	Oxygène.
Potasse	21,68	34,13	5,77
Soude	5,10	7,59	1,93
Chaux	20,46	30,28	8,50
Magnésie	2,93	4,66	1,79
Oxyde de fer	0,10	0,16	
Acide sulfurique	1,70	4,55	
Acide phosphorique	10,39	16,35	
Silice	0,92	1,45	
Chlore	0,32	0,83	
Acide carbonique	15,71		
Charbon et sable	21,08		
	100,39	100,00	17,99

Vigne n° II :

	En 100 parties.	Déduction faite de l'acide carbonique du carbone et du sable.	Oxygène.
Potasse	17,60	24,93	4,21
Soude	5,16	7,00	1,78
Chaux	26,54	35,94	10,09
	49,30	67,87	16,08

Report...	49,30	67,87	16,08
Magnésie.....	5,03	7,12	2,73
Peroxyde de fer....	0,17	0,24	
Acide sulfurique...	1,67	4,02	
Acide phosphorique.	13,80	19,55	
Silice.....	0,44	0,62	
Chlore.....	0,25	0,58	
Acide carbonique...	20,24		
Charbon et sable...	9,39		
	100,29	100,00	18,81

Vigne n° III :

	En 100 parties.	Déduction faite de l'acide carbonique du carbone et du sable.	Oxygène.
Potasse	19,32	26,41	4,45
Soude.....	6,43	8,57	2,17
Chaux	24,49	31,78	8,93
Magnésie.....	6,70	9,16	3,50
Peroxyde de fer....	0,14	0,19	
Acide sulfurique...	1,78	4,13	
Acide phosphorique.	12,34	16,87	
Silice.....	1,81	2,48	
Chlore.....	0,18	....	
Chlorure de sodium.	....	0,41	
Acide carbonique...	17,67		
Charbon et sable...	9,40		
	100,26	100,00	19,05

Pour établir une comparaison, M. Hruschauer a analysé les cendres des tiges de maïs qui croissent tout à côté des vignes I et II,

	En 100 parties.	Déduction faite de l'acide carbonique du carbone et du sable.	Oxygène.
Potasse	11,46	14,46	2,44
Soude.....	34,31	39,92	10,12
Chaux	4,24	4,93	1,38
Magnésie.....	1,46	1,84	0,70
	51,47	61,15	14,64

Report...	51,47	61,15	14,64
Peroxyde de fer....	0,71	0,90	
Acide sulfurique...	0,47	1,01	
Acide phosphorique.	9,32	11,76	
Silice.....	14,98	18,89	
Chlore.....	3,01	6,29	
Acide carbonique...	8,41		
Charbon et sable...	11,27		
	99,64	100,00	14,64

Cendres des tiges de maïs n° II.

	En 100 parties.	Déduction faite de l'acide carbonique du charbon et du sable.	Oxygène.
Potasse.....	4,00	4,78	0,81
Soude.....	10,88	12,69	3,22
Chaux.....	9,68	11,00	3,09
Magnésie.....	9,58	11,44	4,39
Peroxyde de fer....	0,61	0,73	
Acide sulfurique...	0,68	1,37	
Acide phosphorique.	18,76	22,39	
Silice.....	29,36	35,05	
Chlore.....	0,28	0,55	
Acide carbonique...	3,83		
Charbon et sable...	11,84		
	99,50	100,00	11,51

Analyse des cendres du bois et de l'écorce de l'ulmus campestris; par M. Wrightson.

Cendres du tronc d'ormeau près de Giessen, en 100 parties.

	Bois. I.	Bois. II.	Écorce.
Chaux.....	31,96	32,53	50,64
Magnésie.....	4,95	5,47	2,22
Potasse.....	15,19	14,35	1,55
Soude.....	8,30	10,24	7,03
	60,40	62,59	61,44

Report...	60,40	62,59	61,44
Phosphate de fer...	1,15	1,15	0,83
Acide phosphorique.	1,49	2,31	0,85
Acide sulfurique....	0,93	0,80	0,43
Silice.....	2,08	2,05	6,11
Acide carbonique...	29,12	29,02	30,45
Carbone.....	3,76	3,30	1,46
	98,93	101,22	101,57

Déduction faite de l'acide carbonique et du carbone.

	Bois, moyenne des 2 analyses.	Écorce.
Chaux.....	47,80	72,70
Magnésie.....	7,71	3,19
Potasse.....	21,92	2,22
Soude.....	13,72	10,09
Phosphate de fer....	1,69	1,19
Acide phosphorique.	2,81	1,22
Acide sulfurique....	1,28	0,62
Silice.....	3,07	8,77
	100,00	100,00

Analyse des cendres, du bois et de l'écorce du cerasus avium; par M. Chr. Engelmann.

	Bois.	Écorce.	Déduction faite du charbon et de l'acide carbonique.	
Potasse.....	20,78	7,46	25,90	7,94
Soude.....	8,40	14,53	10,47	15,48
Chaux.....	28,69	41,95	35,78	44,67
Magnésie.....	9,19	5,10	11,47	5,43
Peroxyde de fer.....	0,07	0,20	0,07	0,21
Acide phosphorique..	7,73	3,26	9,63	3,47
Acide sulfurique.....	3,29	0,80	4,11	0,86
Chlore.....	traces	....	....	....
Chlorure de sodium..	....	0,62	....	0,66
Silice.....	2,06	19,98	2,57	21,28
Acide carbonique....	13,51	4,88	....	....
Carbone.....	4,05	0,99	....	....
	97,77	99,77	100,00	100,00

Analyse des cendres du bois du quercus robur ; par M. DENINGER.

Cet arbre venait de Neufchâtel.

	En 100 parties.	Déduction faite du carbone et de l'acide carbonique.
Potasse	5,65	8,43
Soude	3,79	5,65
Chaux	50,58	75,45
Magnésie	3,01	4,49
Peroxyde de fer	0,38	0,57
Acide phosphorique	2,32	3,46
Acide sulfurique	0,78	1,16
Chlore	0,01	0,01
Silice	0,52	0,78
Acide carbonique	33,47	....
Carbone	0,20	....
	100,71	100,00

Analyse des cendres du bois de sapin, par M. H. KOECHLIN.

	En 100 parties.	Déduction faite de l'acide carbonique et du carbone.
Potasse	3,21	5,02
Soude	2,11	3,29
Chaux	49,47	77,32
Magnésie	1,90	2,97
Peroxyde de fer	0,87	1,36
Acide phosphorique	2,23	3,49
Acide sulfurique	2,01	2,42
Chlore	1,55	3,15
Silice	0,59	0,39
Acide carbonique	37,55	....
Carbone	1,36	....
	102,85	99,41

Analyse des cendres des racines du rubia tinctoria d'Alsace ; par M. H. Koechlin.

	En 100 parties. I.	II.
Potasse	20,39	18,07
Soude	11,04	7,91
Chaux	24,00	19,84
Magnésie	2,60	2,50
Peroxyde de fer	0,82	2,28
Acide phosphorique	3,65	3,13
Acide sulfurique	2,56	1,45
Chlore	3,27	8,98
Silice	1,14	3,63
Acide carbonique	25,83	21,35
Carbone	4,13	11,48
	99,43	100,62

Déduction faite de l'acide carbonique et du carbone.

	En 100 parties. I.	II.
Potasse	29,35	26,64
Soude	15,89	11,67
Chaux	34,54	29,25
Magnésie	3,72	3,68
Peroxyde de fer	1,18	3,36
Acide phosphorique	5,26	4,62
Chlore	4,71	13,25
Acide sulfurique	3,68	2,14
Silice	1,64	5,36
	99,97	99,97

Analyse des cendres du rubia tinctoria de Séelande ; par M. May.

	Pour 100 parties.	Déduction faite de l'acide carbonique et du carbone.
Potasse	2,73	3,42
Soude	20,57	25,76
	23,30	29,18

Report...	23,30	29,18
Chaux	13,01	16,29
Magnésie	2,53	3,17
Peroxyde de fer	2,13	2,67
Chlorure de sodium	10,04	12,56
Acide phosphorique	13,44	16,84
Acide sulfurique	2,28	2,86
Silice	13,10	16,41
Acide carbonique	11,60	....
Carbone	5,93	....
	97,36	99,98

CENDRES DE GRAINES.

Analyse des cendres de l'orge (Hordeum distichon); par M. H. Koechlin.

L'orge avait été cultivée dans les environs de Neufchâtel.

	En 100 parties.	Déduction faite du charbon.
Potasse	13,30	13,75
Soude	6,53	6,75
Chaux	2,14	2,21
Magnésie	8,32	8,60
Peroxyde de fer	1,03	1,07
Acide phosphorique	38,51	39,80
Acide sulfurique	0,15	0,17
Silice	26,74	27,65
Charbon	5,15	....
	101,87	100,00

Analyse des cendres des graines de moutarde blanche et de moutarde noire; par M. James.

	Moutarde blanche.	Moutarde noire.
Potasse	9,80	12,01
Soude	9,40	4,63
Chaux	20,81	16,47
Magnésie	11,00	13,64
Peroxyde de fer	1,43	1,06
Acide phosphorique	36,60	35,46
	89,04	83,27

Report. . . .	89,04	83,27
Acide sulfurique....	5,29	6,79
Chlorure de sodium.	....	2,15
Chlore.....	0,20	....
Silice.....	3,29	2,63
Charbon	2,94	4,27
	100,76	99,11

Déduction faite du carbone.

	Moutarde blanche.	Moutarde noire.
Potasse	10,02	12,66
Soude	9,61	4,89
Chaux	21,28	17,34
Magnésie.	11,25	14,38
Peroxyde de fer.....	1,46	1,12
Acide phosphorique..	37,41	37,39
Acide sulfurique....	5,41	7,17
Chlorure de sodium..	....	2,27
Chlore.....	0,20	....
Silice.....	3,36	2,78
	100,00	100,00

Analyse des cendres des graines de fagus sylvatica, madia sativa, datura stramonium, pyrus cydonia, citrus medica; par M. Souchay.

	Fagus sylvatica.	Madia sativa.	Datura stramonium.	Pyrus cydonia.	Citrus medica.
Potasse	18,13	9,00	17,87	27,09	33,19
Soude	7,55	10,61	12,57	3,01	3,48
Chaux.....	19,47	7,31	3,63	7,69	12,60
Magnésie.....	9,25	14,56	15,50	13,01	8,48
Peroxyde de fer.....	2,12	1,02	3,48	1,19	0,24
Oxyde de manganèse.	2,47	....	....	....	....
Acide phosphorique.	16,53	51,91	30,63	42,02	34,08
Acide sulfurique....	1,75	....	....	2,67	3,24
Chlorure de sodium..	0,69	....	....	2,57	2,29
Chlore.....	....	....	....	....	....
Silice.....	1,49	....	4,60	0,75	0,35
	79,45	94,41	88,28	100,00	97,95

Report...	79,45	94,41	88,28	100,00	97,95
Acide carbonique...	9,11	....	....	....	....
Carbone	9,39	4,06	10,21	....	1,82
	97,95	98,47	98,49	100,00	99,77

Analyse des cendres du seigle ergoté (secale cornutum); par M. Chr. Engelmann.

	En 100 parties.	Déduction faite du carbone.
Potasse	38,97	45,38
Soude	14,39	16,79
Chaux	1,43	1,68
Magnésie.....	4,58	5,34
Peroxyde de fer.....	2,00	2,34
Acide phosphorique..	13,24	15,44
Acide sulfurique....	0,02	0,02
Chlore.....	2,03	2,36
Silice.....	9,13	10,65
Carbone.....	12,66	....
	98,45	100,00

Analyse des cendres de quelques espèces de fucus; par M. Gödechens.

Ces espèces de fucus (fucus digitatus, fucus vesiculosus, fucus nodosus, fucus serratus) avaient été cueillies sur la côte occidentale d'Ecosse, à l'embouchure de la Clyde.

	Fucus digitatus.	Fucus vesiculosus.	Fucus nodosus.	Fucus serratus.
Potasse.....	20,66	13,01	9,13	3,98
Soude.....	7,65	9,54	14,33	18,67
Chaux.....	10,94	8,36	11,60	14,41
Magnésie.....	6,86	6,12	9,91	10,29
Peroxyde de fer	0,57	0,28	0,26	0,30
Chlorure de sodium..	26,18	21,45	18,28	16,56
Iodure de sodium....	3,34	0,32	0,49	1,18
Acide sulfurique.....	12,23	24,06	24,20	18,59
Acide phosphorique..	2,36	1,16	1,38	3,89
Silice	1,44	1,15	1,09	0,38
	92,23	85,45	90,67	88,25

Report...	92,23	85,45	90,67	88,25
Acide carbonique....	8,10	1,20	3,74	7,97
Charbon.....	0,53	13,89	6,65	3,15
	100,86	100,54	101,06	99,37

Analyse des cendres du fucus vesiculosus ; par M. H. James.

Cette espèce de fucus avait été cueillie près de Liverpool.

	En 100 parties.	Déduction faite du charbon et de l'acide carbonique.
Soude.....	13,90	15,10
Chaux.....	15,51	16,77
Magnésie.....	14,03	15,19
Oxyde de fer.....	4,13	4,42
Acide sulfurique....	28,58	30,94
Chlorure de sodium.	9,13	9,89
Silice.....	7,10	7,69
Acide carbonique....	0,23	....
Charbon.....	6,47	....
	99,08	100,00

Analyse de cendres ; par M. Erdmann.

Cendres de froment.

	En 100 parties.	Oxygène.	
Acide silicique et sable..	3,37		
Peroxyde de fer.....	1,33	0,40	3,31 = 1
Chaux.....	1,92	0,49	
Magnésie.....	6,27	2,42	
Acide phosphorique.....	24,05	13,47	13,47 = 4,07
Potasse.....	25,90	4,43	4,54 = 1
Soude.....	0,44	0,11	
Acide sulfurique.....	36,34	20,36	20,36 = 4,5
	99,62		

Cendres d'orge.

	En 100 parties.	Oxygène.	
Acide silicique et sable	29,10		
Oxyde de fer	2,10	0,644	
Alumine	0,83	....	.. 3,784 = 1
Chaux	1,67	0,467	
Magnésie	6,91	2,673	
Acide phosphorique	16,71	9,364	.. 9,364 = 2 ½
Potasse	20,91	3,54	.. .. = 1
Acide sulfurique	21,77	12,18	.. .. = 3,4
	100,00		

Ce qu'il y a de remarquable, c'est qu'on ne trouve pas de quantités de soude appréciables dans les cendres de ces céréales. M. Erdmann soupçonne que le chlorure de sodium se volatilise presque entièrement pendant la calcination.

Analyse des cendres du conium maculatum et du digitalis purpurea; par M. Wrightson.

M. Wrightson a constaté plusieurs fois qu'il existait une quantité considérable de chlorures dans le suc fraîchement exprimé de certaines plantes médicinales, et surtout dans les plantes narcotiques; particulièrement dans le suc de *conium maculatum*, de *hyoscyamus niger*, et d'*atropa belladona*. Le suc de toutes ces plantes donne un précipité abondant avec le nitrate d'argent, et ce précipité se dissout complétement dans l'ammoniaque.

I. *Conium maculatum* (feuilles desséchées à 100°).

Acide carbonique	13,68
Carbone et sable	4,87
Silice	2,11
Chlore	8,10
Oxyde de fer	1,25
Chaux	20,02
Magnésie	6,78
Acide phosphorique	9,11
Potasse	17,52
Soude	14,95
Acide sulfurique	2,78
	101,17

Déduction faite de l'acide carbonique du charbon et du sable, on a :

Silice	2,62
Chlorure de sodium	16,61
Phosphate de fer	3,49
Phosphate de chaux	16,77
Sulfate de chaux	5,88
Chaux	14,96
Magnésie	8,39
Potasse	21,69
Soude	9,64
	100,05

II. *Digitalis purpurea* (feuilles desséchées à 100°).

Acide carbonique	13,15
Chlore	4,09
Charbon et sable	10,94
Oxyde de fer	1,46
Silice	9,58
Acide sulfurique	2,84
Acide phosphorique	2,39
Chaux	11,82
Magnésie	4,90
Potasse	32,64
Soude	6,39
	100,20

Déduction faite de l'acide carbonique, du charbon et du sable :

Silice	12,78
Phosphate de fer	4,63
Phosphate de chaux	0,44
Sulfate de chaux	6,69
Chaux	12,67
Magnésie	6,53
Chlorure de sodium	9,03
Potasse	43,53
Soude	3,70
	100,00

Les cendres *d'atropa belladona* contiennent 8,64 pour 100 de chlore ; ces plantes contiennent 6,28 pour cent d'azote.

365.— Sur les cendres du froment ; par M. Sharp (*Chemical Gazette*, 1845, n° 67, p. 332, et *Institut*, 1845, n° 609, p. 314).

Les indications fournies jusqu'ici sur la quantité de cendres contenues dans le froment présentent des variations sensibles. M. Sharp, dans le désir d'établir ce fait avec exactitude, a détruit, par la calcination, plusieurs variétés de froment récolté dans des terrains de nature différente et dans des pays fort éloignés l'un de l'autre : l'Angleterre, l'Allemagne, la Suède, la Pologne, la Hollande et la Saxe. La proportion des cendres a varié de 1,5 à 1,75 pour 100. L'auteur pense que la température de 15°,5 est la plus convenable pour dessécher le froment et servir de point de départ aux analyses. La proportion de cendres est d'autant plus forte que la densité du froment est moindre ; ainsi, un froment dont la mesure pesait 64 livres, a fourni 1,5 de cendres, et un autre froment, dont la même mesure ne pesait que 58 livres, a fourni 1,75 de cendres.

366. — Analyse des cendres de tabacs de Hongrie ; par MM. Will et Fresenius (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. L, p. 363).

Nous ajoutons à ces différentes analyses de cendres celles qui ont été antérieurement exécutées par MM. Will et Fresenius sur plusieurs espèces de tabacs de Hongrie. Ces tabacs avaient été cultivés sur des terres n'ayant jamais été fumées et n'ayant depuis longtemps servi à la culture d'aucune autre plante.

Toutes ces espèces ont été généralement analysées en feuilles entières, saines et plus ou moins développées.

100 parties de substance végétale ont fourni, par l'incinération :

Échantillons.	Feuilles.	Tiges.
I	18,9	22,9
II	22,2	24,3
III	24,5	21,53
IV	19,8	22,5
V	23,00	19,8
VI	21,08	
VII	23,28	
VIII	23,28	
IX	22,83	
X	27,36	

RÉSULTAT DE L'ANALYSE SUR 100 PARTIES DE CENDRES.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Potasse	23,33	22,90	22,63	14,48	5,77	13,62	6,28	6,01	7,35	6,55
Soude	1,81	—	—	—	—	0,19	—	—	—	—
Chaux	22,19	18,51	25,29	22,16	30,08	30,99	31,98	31,74	27,09	27,44
Magnésie	5,79	5,79	5,93	12,51	9,80	7,71	9,46	10,01	10,31	7,46
Chlorure de sodium	0,73	4,44	7,59	9,07	2,27	2,46	2,99	2,06	4,38	1,51
Chlorure de potassium	—	—	3,98	3,12	6,00	—	2,88	2,10	2,05	1,74
Phosphate de peroxyde de fer	7,04	4,50	5,19	5,41	4,27	3,02	3,37	4,32	5,19	3,69
Phosphate de chaux	—	—	—	—	—	4,16	—	—	—	—
Sulfate de chaux	5,16	4,50	5,22	8,04	5,60	3,92	4,34	3,94	6,46	3,00
Silice	14,16	13,73	5,35	4,75	6,54	3,58	3,59	4,03	5,72	7,04
Acide carbonique	10,45	9,11	14,78	15,90	15,09	21,95	22,69	17,08	17,39	17,49
Carbone et sable	10,31	13,50	4,73	6,46	13,72	8,04	11,62	19,36	13,80	23,75
	100,97	96,98	100,69	101,90	99,14	99,64	99,20	100,65	99,74	99,67

367. — Remarques sur la constitution saline des cendres provenant des fluides animaux; par M. Golding Bird (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXVI, p. 532).

On a été porté à considérer jusqu'ici que les sels alcalins, à acide organique (acétate, lactate, etc.), contenus dans les fluides de sécrétion animale se retrouvaient, après l'incinération, à l'état de carbonate. M. Bird fait remarquer qu'il se peut très-bien qu'il n'en soit pas ainsi. En supposant, par exemple, que le phosphate de soude y existe primitivement à l'état de sel neutre (PhO^5, NaO, HO), par la calcination, la capacité de saturation de l'acide phosphorique changera; il saturera trois fois plus de soude et éliminera une quantité correspondante d'acide carbonique. Ce raisonnement s'est vérifié par l'expérience. Un mélange de phosphate de soude PhO^5, NaO, HO et d'acétate de soude a été soumis à la calcination, et le résidu traité par un acide n'a pas fait effervescence, et a donné, en outre, par sa dissolution dans l'eau et sa réaction sur les sels d'argent, tous les caractères du phosphate triatomique :

$$PhO^5, 3NaO.$$

368.— Sur la respiration des plantes; par M. Boussingault (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 945). — **Des substances organiques dans lesquelles les plantes puisent l'oxygène exhalé sous l'influence de la lumière;** par M. H. Schultz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIV, p. 125). — **Sur la respiration des plantes;** par M. Grischow (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 163).

M. Schultz a avancé que l'acide carbonique n'est presque pas décomposé par les plantes, et que l'oxygène qu'elles exhalent sous l'influence solaire aurait surtout pour origine les composés organiques contenus dans les sucs végétaux, ainsi les acides tartrique, oxalique, le sucre, etc. M. Schultz affirmait, en outre, que des feuilles fraîches exposées au soleil dans de l'eau privée d'air, dégageaient de l'oxygène, pourvu que l'eau contînt de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ pour 100 de ces différents principes organiques; il ajoutait encore que les feuilles se comportaient de même en présence des acides minéraux très-affaiblis par l'eau.

M. Boussingault a reconnu que les expériences de M. Schultz n'étaient pas exactes; M. Grischow est arrivé de son côté aux mêmes

résultats. M. Schultz a protesté par de nouvelles assertions, qui sont loin d'établir sa doctrine. Nous nous bornerons à enregistrer les expériences de M. Boussingault, qui ont leur caractère habituel de simplicité et de précision.

20 septembre.

Des feuilles de pêcher, pesant chacune de 0gr,60 à 0gr,65, ont été mises isolément dans l'eau récemment distillée, contenant 0gr,005, soit d'acide racémique, ou d'acide oxalique, de sucre, d'acide azotique, d'acide sulfurique, d'acide borique, de phosphate acide d'ammoniaque.

Une feuille a été mise dans l'eau distillée, une autre feuille dans l'eau imprégnée d'acide carbonique.

Les feuilles sont restées exposées au soleil depuis 11 heures jusqu'à 4 heures; le ciel était nuageux, peu favorable.

Chaque feuille a donné :

	Cent. cubes.	
Dans la dissolution racémique, gaz	0,2	
Dans la dissolution oxalique.....	0,0	la feuille a jauni.
Dans l'eau sucrée.....	0,2	
Dans la dissolution borique.....	0,3	
Dans la dissolution de phosphate d'ammoniaque	0,0	
Dans l'*eau pure*.....	0,2	
Dans l'eau imprégnée d'acide carbonique...	1,2	

Les autres dissolutions n'ont pas donné de gaz.

27 septembre.

Le temps a été des plus favorables, pas un nuage dans le ciel; le soleil a dardé sans interruption sur les appareils, depuis 9 heures jusqu'à 4 heures.

Chacune des feuilles de pêcher mises en expérience pesait environ 1gr,2.

	Cent. cubes.	
1 feuille mise dans l'eau contenant 0gr,005 d'acide racémique a fourni : gaz	0,3	
1 feuille mise dans l'eau contenant 0gr,0025 d'acide oxalique	0,2	la feuille a jauni.

1 feuille mise dans l'eau contenant $0^{gr},0200$ d'acide borique.....	0,4	
1 feuille mise dans l'eau contenant $0^{gr},0005$ d'acide sulfurique.....	0,1	la feuille a jauni.
1 feuille mise dans l'eau seule.....	0,3	
10 feuilles mises dans l'eau seule ont donné : gaz oxygène impur.....	3,1	
10 feuilles semblables mises dans l'eau contenant $0^{gr},005$ de sucre, gaz oxygène impur.....	3,2	
10 feuilles semblables mises dans l'eau imprégnée d'acide carbonique ont donné..	45,0	d'oxygène.
20 feuilles semblables mises dans l'eau imprégnée d'acide carbonique, ont donné.	87,0	d'oxygène.

Ainsi, dans cette seconde série d'observations, comme dans la première, la dissolution de sucre s'est comportée à l'égard des feuilles exactement comme l'eau pure.

1er octobre.

Les appareils ont été exposés au soleil depuis midi jusqu'à 4 heures. 24 grammes de feuilles de carotte (*daucus carota*) ont fourni :

	Cent. cubes.
1° Dans l'eau distillée.....	0,3
2° Dans l'eau contenant $0^{gr},008$ de sucre : gaz oxygène impur.....	0,2
3° Dans l'eau imprégnée d'acide carbonique : gaz oxygène.	20,5
4° 12 grammes de feuilles de pêcher, dans l'eau imprégnée d'acide carbonique : oxygène.....	51,5

On voit, par l'ensemble de ces expériences, que, dans les circonstances où elles ont été faites, les feuilles fraîches mises en présence de l'acide carbonique occasionnent un abondant dégagement de gaz oxygène, tandis que les mêmes feuilles ne donnent lieu qu'à un dégagement gazeux tout à fait insignifiant, quand elles sont plongées, soit dans l'eau pure, soit dans les dissolutions qui ont été mentionnées ci-dessus.

Les observations n'ont duré que quelques heures; il est indispen-

sable d'en agir ainsi dans les recherches de cette nature, où l'on opère sur des organes qui s'altèrent avec la plus grande facilité, et qui, par leur altération, donnent naissance à du gaz acide carbonique. Si on les prolongeait en laissant séjourner la plante dans l'eau, il surviendrait probablement une décomposition partielle, et il pourrait dès lors arriver que des feuilles qui n'auraient pas laissé dégager d'oxygène, immédiatement après leur introduction dans un liquide, produiraient une certaine quantité de ce gaz le jour suivant, après avoir passé une nuit dans le même liquide, et cela aux dépens de l'acide carbonique qui aurait été formé par le fait de la fermentation.

369. Études de physiologie végétale faites au moyen de l'acide arsénieux ; par M. Chatin (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 21).

L'auteur de ce travail a étudié, avec un soin très-minutieux, l'influence que peut exercer l'acide arsénieux sur la végétation. Nous ne le suivrons pas dans tous les calculs de physiologie botanique qu'il a eu lieu d'enregistrer en observant l'absorption de cet acide. Il a reconnu d'une manière générale que l'acide arsénieux exerce une action funeste.

Si l'on prend une plante, et qu'après avoir mis à découvert une partie de ses racines on les arrose de plusieurs litres d'une solution aqueuse d'acide arsénieux saturée à la température ordinaire, presque jamais cette plante ne succombera dans les premiers jours de l'expérience. Elle pourra se rétablir après avoir éprouvé un arrêt dans sa croissance, après que ses feuilles auront jauni et se seront séchées. Souvent même l'influence sera encore moins prononcée.

Ordinairement les tissus jaunissent ou noircissent en allant de la base au sommet des tiges.

M. Chatin examine successivement les différents tissus végétaux et les différentes espèces ; il tient compte de l'âge de la plante, de son sexe, de l'agitation ou du repos de l'air, de la lumière, de l'électricité, etc. Passant ensuite à l'analyse des plantes, il a retrouvé l'arsenic répandu dans tous les tissus, mais inégalement. Il s'accumule dans le réceptacle des fleurs ; il est encore fort abondant dans les parties foliacées, mais il devient de plus en plus rare dans les fruits, les semences, les tiges, les racines et les pétales. A l'absorption succède l'élimination ; c'est toujours par les racines que l'acide arsénieux est éliminé ;

l'élimination est d'autant plus prompte que le mouvement végétatif est plus rapide ; la durée varie de six semaines à six mois.

L'acide arsénieux se trouve dans les plantes à l'état de combinaison soluble ; si l'on fait succéder l'absorption du chlorure de calcium à celle de l'acide arsénieux, les effets toxiques de ce dernier disparaissent aussitôt.

M. Chatin conclut contre le chaulage du blé par l'acide arsénieux ; il assure qu'il est complétement inefficace contre le charbon dont on veut préserver les céréales ; les proportions les plus fortes d'acide arsénieux sont sans influence sur les cryptogames et particulièrement sur l'*uredo carbo*.

Cette conclusion est en accord avec un fait signalé par M. Boutigny, et qui a eu lieu d'être confirmé depuis. Des mycodermes du genre *hygrocrocis* se sont développés dans un flacon bouché à l'émeri et contenant une solution d'acide arsénieux. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1055.)

370. — Sur le dégagement gazeux des plantes ; par M. H. Hoffmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 242).

Les résultats obtenus par M. Hoffmann correspondent assez mal au titre de son travail ; on y trouve quelques indications sur la quantité d'acide carbonique qu'exhalent certains champignons et plusieurs tiges de plantes. Mais le système d'expériences qu'il a adopté ne devait le conduire qu'à des données insignifiantes, que nous croyons inutile de reproduire.

371. — Sur les principes chimiques qui président à la rotation des récoltes ; par M. Daubeny (*Institut*, n° 607, p. 300).

L'auteur expose quelques remarques sur les principes chimiques qui se rattachent aux assolements ou rotations des récoltes, et fait connaître les conclusions qu'il a déduites d'une série d'expériences entreprises dans le jardin botanique à Oxford, pour déterminer la rapidité de la diminution dans le produit de différentes surfaces de terrains qui ont été ensemencées depuis dix ans, soit constamment avec les mêmes récoltes, soit successivement avec des récoltes différentes, et, dans les deux cas, sans aucune addition d'engrais pendant toute la durée des expériences.

Il annonce que, quoiqu'il y ait eu, ainsi qu'on devait s'y attendre, une diminution dans le produit des dernières années, tant

dans les récoltes permanentes que dans celles alternes, et qu'un produit plus faible ait été obtenu dans le premier cas, cependant, à l'expiration de l'époque décennale, la terre n'a pas été épuisée, et l'analyse a démontré qu'elle renfermait encore une quantité de phosphates suffisante pour fournir des matériaux à dix-neuf récoltes d'orge, assez de potasse pour suffire à quinze, et assez de soude pour suffire à quarante-cinq récoltes de cette céréale.

Quant à la diminution virtuelle du produit durant les dernières années, M. Daubeny l'attribue à ce que les matériaux ne se rencontrent plus à l'état soluble. Relativement à la plus forte diminution dans le produit pour les récoltes permanentes, que pour celles alternes, il l'attribue à cette circonstance que les dernières ont été pourvues d'une plus grande proportion de matière organique, dérivée de la culture de jachère qu'on a intercalée, et par le secours de laquelle les plantes se sont développées avec plus de vigueur, sous l'influence de l'acide carbonique et de l'ammoniaque qui leur ont été concédés par la décomposition de l'humus. Il fait remarquer combien la simple introduction de plantes saines et vigoureuses dans un terrain pourrait aider à rendre les phosphates et les sels alcalins qui s'y trouvent renfermés, plus promptement solubles, et il conclut qu'une plus grande proportion de ces substances pourrait en être extraite si les plantes étaient stimulées et appelées à l'activité par la présence d'une matière organique.

L'auteur a aussi été conduit à rechercher si, dans le cas où il y aurait insuffisance dans l'alimentation d'une plante en l'un des alcalis ou des terres, cette plante n'y substituerait pas arbitrairement une autre de ces substances qu'on lui présenterait en plus grande abondance. Pour déterminer ce point, il a prié M. Way, préparateur de M. Graham, de faire l'analyse de trois échantillons de six différentes espèces de produits, savoir : pommes de terre, orge, navet, chanvre, lin et fèves. Un des échantillons provenait du terrain cultivé pendant dix années successives avec le même produit sans fumure ; le second, du terrain semblable qui avait porté successivement dix récoltes différentes aussi sans fumure ; le troisième, d'un terrain adjacent qui avait été récemment fumé. D'après les résultats obtenus, il paraît que la somme totale des bases, dans les trois échantillons, a été à peu près la même ; mais la proportion de ces bases, l'une par rapport à l'autre, a varié considérablement, circonstance qui, à la première vue, paraît confirmer la théorie des substitutions. L'auteur

croit toutefois que ce fait peut s'expliquer en supposant un degré différent de développement, soit dans les diverses parties, soit dans les principes constituants des échantillons respectifs; il a rencontré en effet une grande différence dans la proportion de l'acide phosphorique contenu dans le gluten et l'amidon, et il pense que la même diversité peut s'étendre à d'autres principes de chaque plante.

La potasse semble mieux adaptée à l'organisation des plantes que la soude; c'est du moins ce qui semble résulter de cette circonstance que, tandis que le terrain renfermait un excès de soude, la plante était toujours plus riche en potasse.

Il paraît également que les plantes terrestres ne jouissent pas de la faculté de décomposer le sel commun, de manière que cette substance ne peut pas, ainsi qu'on l'a supposé, être utile à la végétation et lui fournir de l'alcali.

372. Note sur la conservation des bois; par M. Boucherie (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1153). — **Note de M. Smith** (*ibid.*, p. 1278).

Au mois de novembre 1842, M. Boucherie a fait couper, dans la forêt de Compiègne, 100 billes de bois de diverses essences (hêtre, charme, bouleau, aune et chêne avec aubier), du volume et de la longueur d'une bille de chemin de fer.

Quelques-unes de ces billes furent laissées à l'état naturel.

Le plus grand nombre fut complétement pénétré de liquides conservateurs.

Une dizaine ne reçurent ces liquides que dans la moitié de leur longueur.

La préparation terminée, toutes ces billes furent enfouies dans un lieu clos de murs (la faisanderie de Compiègne); procès-verbal fut dressé de l'époque de l'expérience et de la nature des bois.

Après trois ans d'attente, au mois de novembre 1845, M. Boucherie procéda à l'extraction des bois enfouis, en présence des mêmes personnes, accompagnées du maire de Compiègne, de l'ingénieur en chef et de l'ingénieur ordinaire de la navigation de l'Oise, du capitaine du génie, etc., et constata les résultats suivants :

1° Les billes en bois naturel, à quelque essence qu'elles appartiennent, sont dans un état de pourriture tellement avancée, qu'elles sont pénétrées sans effort, à chacune de leurs extrémités, par un

corps mousse, et divisées sans plus d'efforts sur toute leur surface.

2° Les billes complétement préparées sont dans un état de conservation parfait, et semblent même, disent les témoins, s'être améliorées dans la terre.

3° Les billes préparées dans la moitié de leur longueur sont, de toutes, celles qui offrent les résultats les plus concluants. En effet, les deux moitiés de chaque bille, quoique identiques dans leur composition intime, quoique dans des conditions de gisement semblables, présentent entre elles les différences les plus tranchées : la moitié préparée reste saine et d'une résistance au moins égale à celle du bois neuf de la meilleure qualité ; l'autre moitié, non préparée, se détruit au moindre choc et se trouve le centre de végétation d'un grand nombre de champignons.

Les billes mi-préparées avaient reçu de l'acide pyroligneux ; celles qui étaient complétement préparées avaient reçu, les unes du sulfate de cuivre, d'autres du chlorure de calcium pyrolignité, et la troisième série du chlorure double de sodium et de mercure.

M. Smith a fait remarquer, au sujet de la communication de M. Boucherie, que les bois ne semblaient pas avoir été desséchés avant d'être enfouis ; que cette précaution était essentielle, et qu'en la négligeant la destruction du bois était inévitable.

Il est vrai que M. Boucherie ne parle pas de dessiccation ; en supposant qu'il ait agi sur des billes récemment coupées, l'expérience comparative qu'il a faite établirait au moins la conservation des bois récents par sa méthode d'injection et sous l'influence des liquides conservateurs qu'il a employés.

373. — Recherches sur la composition élémentaire des différents bois ; par M. E. Chevandier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 138).

L'auteur reproduit ici, sous une forme un peu différente, les résultats qu'il a déjà signalés. (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 490.) M. Chevandier ajoute cependant quelques résultats comparatifs sur les différentes essences de bois.

L'âge des bois, leur exposition et les qualités du terrain sont sans influence sur le poids d'un stère de bois sec. Si la végétation a été

contrariée, les fibres ligneuses sont, à la vérité, plus rapprochées; mais le bois est contourné et le stère en reçoit moins que si les bûches sont droites et résultent d'un accroissement facile. Il y a compensation exacte pour tous les bois feuillus.

Pour les bois résineux dont le développement ne modifie guère la forme extérieure, les différences qu'on peut attribuer à l'âge ou à l'exposition locale ne se font sentir que dans des limites étroites dont il est permis de ne pas tenir compte.

M. Chevandier a rangé les bois dans l'ordre suivant, en commençant par le bois le plus lourd :

Bois feuillus.

1° Bois de quartier;
2° Rondinages provenant de jeunes brins;
3° Rondinages provenant de branches.

Pour les bois résineux, on trouve au contraire :

1° Rondinages provenant de jeunes brins;
2° Rondinages provenant de branches;
3° Bois de quartier.

Pour déterminer la composition élémentaire, M. Chevandier fait ensuite un grand nombre d'analyses dans les circonstances les plus variées de sol, d'exposition, d'âge et de grosseur pour chaque espèce de bois.

Le hêtre, le chêne, le charme, le tremble, le saule ont donné constamment des résultats d'une concordance remarquable.

Dans le bouleau, il s'est présenté quelques variations, dues à la propriété qu'a l'écorce de ce bois d'acquérir quelquefois, dans les terrains sablonneux, un développement considérable.

L'aune a présenté de même une variation de 1 pour 100 de carbone, et enfin la proportion de résine contenue dans le pin et le sapin a paru influer aussi sur les chiffres des analyses.

La quantité de carbone dépasse 51 pour 100 dans les bois résineux, le bouleau, l'aune et le saule; elle dépasse 50 pour 100 dans le chêne et le tremble : enfin elle est comprise entre 49 et 50 pour 100 dans le hêtre et le charme.

La quantité d'hydrogène libre s'élève pour le bouleau et l'aune à 1 pour 100; elle diminue dans le tremble et le saule, et pour le

chêne, le hêtre et le charme, elle n'est plus que de 6 à 7 dixièmes pour 100.

La quantité d'azote varie en moyenne de 1 à 8 dixièmes pour 100 dans les différents bois. Quelquefois, dans le même bois, les variations ont été plus considérables, ce qui s'explique, du reste, facilement par la nature même des substances azotées qui viennent s'interposer entre les couches ligneuses.

L'auteur termine son travail en calculant la puissance calorifique d'un stère des différents bois.

Il admet que l'hydrogène et l'oxygène, dans les proportions de l'eau, ne fournissent pas de chaleur, et que la chaleur de combustion est due tant au carbone qu'à l'hydrogène, qui excède les éléments de l'eau.

En exprimant alors par 10 le bois qui fournit le plus de chaleur, celui de quartier de chêne à glands sessiles, M. Chevandier a trouvé que le bois qui chauffe le moins, le bois de quartier de sapin, doit se représenter par 7. Entre ces deux derniers extrêmes, les bois se rangent dans l'ordre suivant :

1° Chêne à glands sessiles;
2° Hêtre;
3° Charme;
4° Bouleau;
5° Chêne à glands pédonculés;
6° Aune;
7° Sapin;
8° Saule;
9° Tremble;
10° Pin.

374. — Sur le chaulage du blé par l'arsenic; par M. Audouard (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 354. — *Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. VIII, pag. 868). — **Nouvelles expériences sur le chaulage du blé;** par M. J. Girardin (*ibid.*, t. XXI, p. 1140). — **Recherches de l'arsenic et du cuivre dans les blés chaulés;** par le même (*ibid.*, t. XXI, p. 1330).—**Sur la non absorption de l'arsenic par les végétaux;** par M. Louyet (*Institut*, 1845, n° 593, p. 170).

M. Audouard attribue à l'emploi de l'acide arsénieux une influence utile dans le chaulage du blé : des expériences comparatives lui ont démontré que le même blé qui fournissait une récolte

parfaitement saine lorsqu'il avait été chaulé avec l'acide arsénieux, était, au contraire, atteint par le charbon lorsqu'on l'avait semé sans prendre pareille précaution. Il assure, en outre, qu'il a pu reconnaître l'arsenic, bien qu'en petite quantité, dans du blé provenant de grains imprégnés d'une solution d'acide arsénieux.

Des résultats communiqués par M. Girardin conduisent à des conclusions qui diffèrent assez de celles que M. Audouard a présentées.

M. Girardin a recherché l'arsenic dans du blé provenant de semences chaulées avec l'acide arsénieux; il n'a pu découvrir la moindre trace d'arsenic, bien qu'il eût employé, dans certaines expériences, jusqu'à 2 kilog. de blé.

Lorsque le blé avait été chaulé avec le sulfate de cuivre, le produit de la récolte s'est trouvé contenir du cuivre en quantité sensible; tandis que le blé recueilli sans l'intervention du sel de cuivre dans la préparation des semences, n'en a fourni que des traces insignifiantes.

Quant à l'avantage du chaulage par un sel ou par un mélange salin, la chaux et le sel marin, la chaux et le sulfate de soude, M. Girardin donne d'utiles renseignements dans le travail qui est indiqué.

Nous y renvoyons pour les détails : il a disposé les substances employées dans le chaulage selon leur ordre d'activité, en plaçant en tête les plus efficaces, ainsi qu'il suit :

Sulfate de cuivre et sel marin,
Sulfate de cuivre seul,
Sulfate de soude et chaux,
Chaux et sel marin,
Chaux et arsenic,
Lavage à l'eau pure,
Chaux seule.

M. Girardin conclut en assurant :

1° Que le sulfate de cuivre est, ainsi que Bénédict Prévost l'avait constaté dès 1807, un des plus puissants moyens de préservation de la carie.

2° Que la chaux n'a que peu d'effet, et qu'elle est même inférieure au simple lavage à l'eau.

3° Que le sel marin exerce une influence très-marquée, puisque les substances auxquelles on l'associe acquièrent, par ce seul fait,

une action beaucoup plus prononcée que celle qu'elles possèdent naturellement : témoin la chaux, qui devient dès lors très-efficace ; témoin le sulfate de cuivre, qui produit de bien meilleurs effets que lorsqu'il est employé seul.

4° Que l'arsenic ne possède pas, à beaucoup près, l'action destructive de la carie, qu'on lui suppose généralement.

5° Enfin, que le mode de chaulage au moyen du sulfate de soude et de la chaux, proposé, en 1835, par Mathieu de Dombasle, est réellement très-efficace.

M. Louyet, de son côté, a fait croître du blé dans un sol contenant des proportions assez notables d'acide arsénieux ; il a récolté ainsi 200 grammes de froment, et 207 grammes de balles calicinales ; le tout a été soumis à une recherche minutieuse, qui n'a permis d'y reconnaître aucune trace d'arsenic. M. Louyet se trouve ainsi d'accord avec M. Girardin, mais il est dans une dissidence manifeste avec MM. Chatin et Audouard.

Un nouvel examen des conditions de l'expérience permettra, sans doute, d'expliquer ces différents résultats.

375. — État du fer dans les terres labourables ; par M. Richard Phillips (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 437).

Quelques auteurs avaient avancé que les terres qui contiennent le fer à l'état de protoxyde sont impropres à la végétation ; cette opinion n'est pas fondée ; il résulte des expériences de M. Phillips que des sols très-fertiles renferment du protoxyde de fer en proportions notables.

Voici les résultats analytiques communiqués dans ce travail.

Excellente terre à blé. — Sol de la surface.

Silice	77,0
Alumine	8,8
Protoxyde de fer	5,4
Sulfate de chaux	0,6
Magnésie	traces.
Sels de potasse et de soude	1,0
Matière organique	5,0
Eau	2,2
Phosphate de chaux	traces.
	100,0

Sous sol.

Silice	68,0
Alumine	16,3
Peroxyde de fer	7,4
Sulfate de chaux	0,4
Magnésie	traces.
Matière organique	4,1
Eau	3,8
Sels de potasse et de soude	traces.
	100,0

Ces analyses montrent que le fer se rencontre à l'état de protoxyde dans la partie supérieure, tandis qu'il est peroxydé dans la partie sous-jacente du même terrain.

Terre de Polder (Belgique), *très-fertile, et n'ayant pas été fumée depuis cinquante ans.*

Silice	61,5
Alumine	9,1
Protoxyde de fer	3,1
Carbonate de chaux	16,4
Carbonate de magnésie	0,7
Sels de potasse et de soude	0,8
Matière organique	6,2
Eau	2,2
Phosphate de chaux et humate	traces.
	100,0

Terre des Indes, très-fertile.

Silice	40,0
Alumine	29,7
Protoxyde de fer	14,0
Carbonate de chaux	4,2
Carbonate de magnésie	0,6
Sulfate de chaux	0,3
Sels de potasse et de soude	0,4
Matière organique	8,9
	98,1

Report...	98,1
Eau.....	1,9
Phosphate de chaux.....	traces.
	100,0

Terre de Berkshire, de qualité supérieure.

Silice	68,0
Alumine.....	12,4
Protoxyde de fer.....	5,0
Carbonate de chaux.....	6,4
Sulfate de chaux.....	1,1
Sels de potasse et de soude....	0,5
Matière organique	6,3
Eau.....	0,3
Phosphate de chaux.....	traces.
	100,0

Terre vierge de Yorkshire.

Cette terre a donné plus tard d'excellentes récoltes.

Silice	72,4
Alumine.....	12,0
Sulfate de chaux.....	0,4
Protoxyde de fer.....	5,1
Sel de potasse et de soude	0,7
Matière organique	7,4
Eau.....	2,0
	100,0

M. Phillips admet que le peroxyde de fer se trouve réduit par les matières organiques du sol, très-avides d'oxygène; l'expérience suivante vient à l'appui de cette manière de voir. Quand on dirige un courant d'air sur un échantillon de terre disposé dans un appareil convenable, on recueille de l'acide carbonique et le fer reste à l'état *de protoxyde.*

376. — Sur le soufre renfermé dans les plantes ; par M. A. Vogel (*Institut*, 1846, n° 602, p. 247).

M. Vogel a fait croître des graines de cresson dans du verre pilé;

il les a isolées en les recouvrant d'une cloche de verre, et, pendant toute la durée de leur développement, il s'est attaché à éloigner de l'eau et de l'air servant à leur croissance, la présence de tout principe sulfureux. L'analyse des jeunes plantes de cresson ainsi obtenu a fourni une quantité de soufre (0,521) double de celle qui se trouvait contenue dans les semences (0,268).

Le cresson développé en pleine terre contenait néanmoins une quantité de soufre beaucoup plus considérable.

Faut-il admettre que les précautions prises par M. Vogel n'ont pas été suffisantes pour éloigner le soufre contenu dans l'air et dans l'eau, soit à l'état d'acide sulfureux, soit à l'état d'hydrogène sulfuré, ou bien l'atmosphère contiendrait-elle quelque principe sulfuré qui ne serait point arrêté par les dissolutions métalliques ordinairement employées? Il y a là matière à des recherches plus décisives que celles de M. Vogel.

377. — De l'influence du sel sur la végétation ; par M. H. Braconnot (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 115).

M. Braconnot a cherché à reconnaître l'influence de l'eau salée sur la germination de quelques graines, et notamment sur celles de colza et de pois de senteur.

Douze graines de colza, et cinq graines de pois de senteur ont été semées dans trois pots à fleurs, numérotés 1, 2 et 3, et dans chacun desquels M. Braconnot a mis 700 grammes de terre, prise dans un champ et préalablement bien desséchée.

Le pot n° 1 a été arrosé avec deux décilitres d'eau de pluie, contenant en dissolution 2 grammes de sel marin; six graines de colza et une seule graine de pois de senteur ont pu germer vingt-huit jours après que les graines avaient été déposées dans la terre. Les jeunes plantes, bien qu'elles fussent vigoureuses, n'avaient pas dépassé une hauteur de 4 centimètres.

Le pot n° 2 a été arrosé avec 2 décilitres d'eau de pluie, contenant en dissolution 1 gramme de sel marin, moitié moins que dans l'expérience précédente. Neuf graines de colza et trois graines de pois de senteur ont germé; les jeunes plantes ont atteint une hauteur de 7 à 8 centimètres.

Enfin, dans le pot n° 3, l'eau de pluie n'a reçu aucune addition de sel marin; les douze graines de colza et les cinq graines de pois de senteur ont alors toutes germé. Les jeunes plantes, fortes et vi-

goureuses, avaient atteint une hauteur de 12 à 13 centimètres à la même époque que les précédentes.

M. Braconnot remarque que ces faits sont d'accord avec ceux que présentent les marais salés, où certaines plantes terrestres prennent un port si différent d'elles-mêmes, que des botanistes en ont fait quelquefois une espèce particulière. Ainsi l'*atriplex patula*, qui prend, dans un sol ordinaire, un développement considérable, devient petite et trapue dans les terrains salifères de Dieuze et des environs; elle y est même décrite comme une espèce distincte, sous le nom d'*atriplex salina*.

Des tiges fleuries de reine marguerite, de seneçon élégant, de corcopsis élégant, d'escholzie et de flox, se sont fanées plus promptement dans l'eau salée contenant 1 pour 100 de sel commun. L'écorce des branches qui plonge dans cette eau salée se trouve réduite en une sorte de putrilage; Pringle avait déjà remarqué que le sel, en petite quantité, peut hâter la putréfaction, et le cultivateur Jeauffret a recommandé l'emploi du sel, à petites doses, dans la confection des fumiers artificiels.

378. — De l'action des sels ammoniacaux sur la récolte de la pomme de terre; par M. Bouchardat (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 636).

M. Bouchardat a disposé deux caisses contenant la même quantité de terre et soumises à la même exposition. Il y a planté des pommes de terre égales en poids, et appartenant à deux variétés différentes (jaune et vitelotte). L'une de ces caisses a été arrosée exclusivement avec de l'eau; l'autre a été arrosée, chaque semaine, avec une dissolution à un centième d'hydrochlorate d'ammoniaque. La végétation a été exactement la même dans les deux caisses. Au moment de la récolte, la variété jaune, qui fournit seule des tubercules, en fournit dans chaque caisse un poids sensiblement égal.

379. — Sur les produits d'oxydation de la colle par l'acide chromique; par M. Marchand (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 305).

M. Persoz avait annoncé que la colle se change en acide carbonique, en ammoniaque et en acide cyanhydrique, par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de chromate acide de potasse (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIII, p. 141).

M. Marchand a répété les expériences de M. Persoz, et les a confirmées. Indépendamment des produits précédents, il a obtenu des cristaux d'acide benzoïque, en traitant le produit de distillation, qui exhalait une forte odeur d'amandes amères, par la potasse caustique, en évaporant la liqueur, faisant bouillir le résidu avec l'alcool absolu, et le décomposant par l'acide hydrochlorique. Enfin, M. Marchand a reconnu une odeur d'éther butyrique au moment où il fit agir l'acide hydrochlorique sur la liqueur alcoolique.

380. — Sur la fabrication de la colle ; par M. Schattenmann (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 251).

Le moyen pratique le plus sûr et le plus convenable de constater la force et la qualité de la colle consiste, suivant M. Schattenmann, à la tremper pendant vingt-quatre heures dans l'eau froide, qui la convertit en gelée ; la qualité de la colle serait appréciée d'après la consistance et la fermeté de la gelée, et la quantité d'eau dont elle s'imbibe indiquerait sa force, comme matière collante.

Voici quelques nombres fournis par M. Schattenmann à l'appui des assertions précédentes :

La colle d'os, ou gélatine, qui est la meilleure des colles fortes, offre deux qualités ; la première, dite colle d'os blanche fine, absorbe douze fois son poids d'eau ; la seconde, d'une qualité inférieure, dite colle d'os blonde fine, n'absorbe que neuf fois son poids d'eau.

La colle forte ordinaire d'Alsace ou d'Allemagne, faite avec des matières d'animaux domestiques, ne boit que cinq fois son poids d'eau et donne une gelée molle.

La colle de Bologne faite avec des rognures de peaux d'animaux sauvages, ne boit que trois fois et demie son poids d'eau ; mais si la macération est prolongée durant six jours, la quantité d'eau qui s'imbibe égale sept fois et un quart celle de la colle : la gelée paraît ferme et d'une bonne qualité. La colle d'os refondue et séchée reçoit une capacité encore plus grande pour l'absorption de l'eau : l'imbibition s'élève à douze fois le poids de la colle pour la colle d'os blonde fine, et à seize fois pour la colle d'os fine ; mais la gelée a moins de fermeté et de consistance que celle des mêmes colles, obtenues directement des os.

M. Schattenmann pense en outre que l'eau de composition nuit à la qualité de la colle, et que la force de cette dernière est proportionnelle à la dessiccation.

381.—Recherches sur les sels et la densité des urines chez l'homme sain ; par M. Chambert (*Recueil des Mémoires de Médecine et de Pharmacie militaires*, t. LVIII, p. 328).

Ce travail comprend deux parties distinctes : dans la première, l'auteur s'occupe des procédés analytiques mis en usage dans la recherche des sels des urines. Il propose une nouvelle méthode d'évaporation pour le liquide et un nouveau moyen de combustion pour le résidu. Dans la seconde il fait l'application de ses procédés d'analyse à la détermination des sels des urines chez l'homme sain, tout en fixant la quantité et la densité de ce liquide aux diverses époques de son émission.

Moyens mis en usage pour la détermination des sels des urines.

1° *Évaporation des urines.* — D'après M. Chambert, l'appareil suivant réalise les meilleures conditions de célérité et d'exactitude :

Un tube de 0^m, 02 de diamètre fait l'office de réservoir ; inférieurement il se continue avec un autre tube plus étroit, deux fois recourbé sur lui-même, à angle droit, et donnant naissance par sa dernière courbure verticale à une boule dont l'effet est d'augmenter la capacité de l'appareil. Cette boule se termine par une partie effilée servant à l'écoulement du liquide. La partie supérieure, ou le goulot du réservoir, est fermée à l'aide d'un tube qui reçoit un petit robinet.

L'appareil étant rempli du liquide à analyser, on le fixe le long de la tige d'une lampe à alcool à double courant, de manière que son ouverture inférieure vienne correspondre au-dessus d'un creuset de platine échauffé. A l'aide du robinet qui le surmonte, tout en modérant l'accès de l'air, on gouverne l'écoulement du liquide. Celui-ci doit être ménagé de telle sorte que la goutte qui est tombée dans le creuset soit presque complétement évaporée quand celle qui lui succède y arrive à son tour. Par ce procédé, une heure et demie suffit pour l'évaporation de 100 à 110 grammes d'urine, quantité suffisante pour une détermination exacte des sels.

On évite les projections de liquide ou de sel en maintenant un écoulement constant et modéré. La couche de charbon qui tapisse le creuset, tout en activant l'évaporation, rend la caléfaction du liquide presque impossible. Celle-ci devrait cependant être provoquée si l'on avait à analyser un liquide très-chargé d'albumine ou de sucre. Le

charbon obtenu en faisant ainsi intervenir la caléfaction n'est pas la vingtième partie de celui que fournirait le procédé ordinaire.

L'évaporation des eaux minérales expose beaucoup plus aux projections de liquide, par cela même qu'elles ne laissent pas au fond du creuset cette couche charbonneuse qui empêche si bien les gouttes de se constituer à l'état sphéroïdal. On évite les pertes qu'elle pourrait occasionner en surmontant le creuset d'un couvercle percé à son centre d'une ouverture au-dessus de laquelle vient correspondre le bec de l'appareil.

Ce mode d'évaporation n'est pas également applicable à tous les liquides de l'économie; quelques-uns renferment tant d'albumine, que celle-ci se coagule à l'ouverture de l'appareil et empêche l'écoulement d'avoir lieu. Tels sont le pus, le sérum du sang; étendus d'eau ils pourraient très-bien être évaporés ; ainsi M. Chambert a pu déterminer sans difficultés les sels d'urines entièrement albumineuses.

En résumé : 1° rapidité incontestable de l'opération ; 2° diminution du charbon dans le résidu ; 3° et, par conséquent, combustion plus facile de ce charbon ; tels sont les avantages de la méthode d'évaporation proposée par M. Chambert.

2° *Combustion du charbon.* — Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur le résidu de l'évaporation des liquides organiques, les sels qui s'y trouvent intimement mélangés au charbon forment autour de lui un vernis inorganique qui le garantit des atteintes comburantes de l'atmosphère. Aussi a-t-on, par divers artifices, cherché à remédier aux lenteurs de la combustion par l'oxygène de l'air.

L'acide nitrique employé dans ce but par M. Lecanu, et depuis par M. Becquerel, a le grave inconvénient de troubler et de détruire le mode de combinaison des sels qu'il atteint. Ainsi, les chlorures sont détruits et remplacés par des nitrates; ces nitrates eux-mêmes décomposés par le charbon, aboutissent à des carbonates et à des oxydes. L'erreur apportée dans les résultats, qui serait nulle si la quantité des chlorures et des carbonates était invariable, sera d'autant plus grande que ces sels seront eux-mêmes plus abondants. L'emploi du chlorate de potasse ne partage pas tous les inconvénients de la combustion par l'acide nitrique, mais il exige une opération très-délicate, plusieurs pesées très-exactes et des calculs dont on est ordinairement bien aise de s'affranchir.

La combustion directe par l'air atmosphérique à une haute température serait préférable ; mais elle entraîne une perte considérable

de sels volatils, et, dans plusieurs cas, des lenteurs désespérantes qui ont dû éloigner de son emploi.

L'eau pure est un agent comburant beaucoup plus simple que les deux premiers. Sous l'influence d'une haute chaleur, et en présence du charbon, elle se décompose en lui cédant son oxygène. Cette propriété la rend très-propre à dépouiller les sels de toute matière organique, et en fait un moyen de combustion aussi sûr et aussi constant dans ses résultats qu'il est facile dans son application.

Lorsqu'on a évaporé le liquide, ainsi que l'indique M. Chambert, on soumet pendant quelques minutes le résidu à la température du rouge brun, pour permettre aux substances organiques encore intactes de dégager les produits de leur décomposition. Il est bon, d'ailleurs, de brûler autant que possible le charbon à l'air libre, d'autant plus qu'on est quelquefois dispensé de recourir alors à des moyens comburants artificiels.

On surmonte le creuset d'un couvercle offrant à son centre une ouverture étroite; on le place au-dessus de la lampe et on le porte à la température rouge. A l'aide d'une pipette à bec très-étroit, on instille dans son intérieur une ou plusieurs gouttes d'eau distillée. Un jet de gaz inflammable qui s'échappe par l'ouverture supérieure annonce que la combustion s'opère. Quand le creuset a repris sa première température, et que l'eau qu'on y a instillée est complétement évaporée, on en introduit encore quelques gouttes par intervalles plus ou moins rapprochés. On ne doit cesser que lorsqu'il ne se dégage plus de gaz ou même quelque temps après que le dégagement est terminé.

Le plus souvent la combustion est alors terminée; mais quelquefois elle reste incomplète, et de petits fragments charbonneux sont encore mélangés au résidu salin. Il faut alors les détacher des bords du creuset, afin que l'eau les attaque par des surfaces différentes et plus étendues. En renouvelant une ou deux fois cette manœuvre, on obtient une masse saline parfaitement blanche.

Dans le cas où le charbon offrirait une résistance inusitée, il faudrait recourir au chlorate de potasse proposé par MM. Laveran et Millon.

M. Chambert résume ainsi les avantages du mode d'oxydation qu'il propose : 1° rapidité et simplicité de la combustion; 2° facilité de se procurer le principe comburant, l'eau distillée; 3° enfin, on n'a d'autre influence décomposante que celle de la chaleur, les sels

qu'elle ne peut détruire restent intacts, la seule affinité que l'on fait intervenir est une affinité comburante qui n'atteint jamais que les principes organiques.

Détermination des sels et de la densité des urines normales chez l'adulte.

M. Lecanu (1) et M. Becquerel, qui ont examiné cette question, n'ont opéré que sur les urines des vingt-quatre heures. Leurs moyennes présentent un désaccord qui nécessitait de nouvelles expériences. Cette différence de résultats, bien que ces deux observateurs aient opéré de la même manière, n'est peut-être explicable que par le petit nombre d'analyses sur lesquelles s'appuie M. Becquerel. Il restait à déterminer le contingent salin qu'apporte à cette moyenne générale des vingt-quatre heures, l'urine après avoir subi l'action de ses modificateurs principaux, tels que le sommeil, le repas, les boissons. C'est ainsi que M. Chambert a observé suivant la division des anciens.

La recherche de la densité offrait de l'intérêt tant à cause des rapports qu'on pouvait lui trouver avec les sels, qu'au point de vue de l'exactitude de sa détermination. C'était ici le cas de faire l'application de l'ingénieux appareil de M. Regnault; il a rendu les résultats de l'auteur parfaitement comparables entre eux.

Dans les tableaux suivants, l'auteur place à côté du poids de l'urine le chiffre de sa densité, celui des sels renfermés dans l'émission et celui de ces mêmes sels rapportés à 1000 parties.

Urines des vingt-quatre heures.

Les urines qui ont fourni à M. Chambert les résultats suivants ont été recueillies depuis le matin, à l'heure du lever, jusqu'au lendemain à la même heure, exclusivement.

Résultats de 24 expériences portant sur des hommes de vingt à vingt-cinq ans.

	Quantité d'urine émise.	Densité.	Sels renfermés dans les émiss.	Sels rapportés à 1000 p.
Moyennes...	1034,375	1,0256	14,854	13,024
Maximum...	1590...	1,0347	23,636	18,055
Minimum...	685...	1,0176	6,993	8,161

Si la densité que nous donne l'auteur est plus élevée que celle qu'a indiquée M. Becquerel, il faut l'attribuer à l'abaissement de

(1) *Mémoires de l'Académie royale de Médecine*, Paris, 1840, t. VIII, p. 676.

température auquel elle a été prise. L'élévation du chiffre des sels est probablement due, d'une part, à l'âge et au sexe des individus qui lui ont fourni leurs urines, et d'autre part aussi, au mode de combustion dont il s'est servi dans ses expériences.

Urines du repas.

L'urine qui a été recueillie est celle de la première émission qui a lieu après le repas. Voici le résultat de 24 analyses :

	Quantité d'urine émise.	Densité.	Sels renfermés dans l'émiss.	Sels rapportés à 1000 p.
Moyennes....	273,5	1,0271	4,640	16,394
Maximum....	424 .	1,0379	10,658	21,370
Minimum....	137 .	1,0210	2,126	11,190

Urines du matin.

Considérant comme urine du sang toute celle qui était émise en dehors des influences de l'alimentation, M. Chambert a recueilli celle émise depuis le moment du réveil jusqu'au repas du matin exclusivement.

	Quantité d'urine émise.	Densité.	Sels renfermés dans l'émiss.	Sels rapportés à 1000 p.
Moyennes....	447,96	1,0227	4,201	9,332
Maximum....	686 ..	1,0350	10,079	19,102
Minimum....	274 ..	1,0147	1,227	3,580

Urines des boissons.

Les sels varient suivant la quantité du liquide ingéré, le moment où il est ingéré (avant ou après le repas) et l'énergie des sécrétions de l'individu. M. Chambert se borne à donner le maximum et le minimum de cinq expériences.

	Quantité d'urine émise.	Densité.	Sels renfermés dans l'émiss.	Sels rapportés à 1000 p.
Maximum	672	1,0121	14,203	21,130
Minimum.....	523	1,0070	1,288	2,463

Si maintenant on envisage d'une manière générale les résultats qui précèdent, on voit : 1° que l'urine du repas est plus dense et plus chargée de sels que celle du matin ; 2° que les principes inor-

ganiques sont en raison directe de la quantité des sels introduits avec les aliments ; 3° les sels sont d'autant plus abondants dans l'urine du sang qu'ils sont en plus grande quantité dans celle du repas ; 4° il n'existe pas de rapport, même approximatif, entre les sels et la densité.

M. Chambert a recherché, en outre, quel pouvait être le rapport qui existait entre les sels, la densité et les matières organiques. Pour cela, il a évaporé une certaine quantité d'urine à une douce chaleur au bain-marie ; mais avant qu'elle eût perdu $\frac{1}{10}$ de son eau, celle-ci avait pour densité 1,0019 (moyennne de trois expériences). Cette densité indiquait donc des pertes considérables. L'évaporation au-dessus de l'acide sulfurique se fait trop lentement ; elle n'a pu être employée. Pour diminuer autant que possible les sources d'erreur, M. Chambert a évaporé l'urine par le procédé ordinaire ; et avant qu'elle eût perdu toute son eau, il l'a portée au-dessus de l'acide sulfurique où il l'a laissée pendant plusieurs jours. La dessiccation était complète, il a mis en regard les sels, la densité et les matières organiques ; quatre expériences faites avec soin ne lui ont permis de constater aucun rapport satisfaisant.

382. — Sur la proportion des phosphates dans l'urine ; par M. Bence Jones (*Chemical Gazette*, 1845, n° 70, p. 396).

La proportion des phosphates alcalins et terreux contenus dans l'urine varie considérablement. M. Jones s'est occupé de suivre ces variations : il n'indique jusqu'ici que des relations générales et approximatives ; les chiffres de ses analyses permettront sans doute plus tard de fixer ces rapports avec précision.

Les phosphates terreux sont plus abondants dans l'urine qui suit le repas, que la nourriture soit animale ou qu'elle consiste en pain seulement. Après une diète prolongée, la proportion de ces mêmes sels diminue beaucoup. Lorsque le pain sert d'aliment exclusif, les phosphates alcalins augmentent. Lorsqu'au contraire la viande seule sert de nourriture, ce sont les phosphates terreux qui prédominent, moins toutefois que les phosphates alcalins, dans le cas précédent.

L'exercice n'affecte pas la proportion des phosphates terreux, mais il augmente d'un tiers environ celle des phosphates alcalins.

L'ingestion du chlorure de calcium, du sulfate de magnésie et de la magnésie calcaire accroît la quantité des phosphates terreux.

383. — Nouvelle méthode de doser l'urée; par M. Rabsky (*Chemical Gazette*, 1845, n° 76, p. 517). — **Sur la détermination quantitative de l'urée, de la potasse et de l'ammoniaque;** par M. Heintz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVI, p. 114).

La méthode de M. Rabsky se confond dans presque tous ses points avec celle de M. Heintz; cette dernière est décrite avec un soin minutieux et avec une excellente intelligence des détails opératoires. C'est donc au travail de M. Heintz que nous empruntons surtout les documents qui suivent.

Pour doser l'urée, on remplit d'urine fraîche un petit vase de verre pouvant contenir environ 25 grammes d'eau; on enduit l'orifice d'un peu de suif, on le recouvre d'une lame de verre et on le pèse. Après cela, on sépare 8 à 10 grammes d'urine que l'on verse dans un verre à pied et l'on pèse de nouveau le petit verre garni de son obturateur. Puis, on verse de la même manière le restant de l'urine dans un second verre, et une dernière pesée indique le poids de cette seconde quantité d'urine.

La première portion est traitée par environ 30 gouttes d'acide hydrochlorique, et abandonnée au repos pendant 24 heures dans un endroit frais. On fait ensuite passer la liqueur par un très-petit filtre; on la reçoit dans une grande capsule, on lave le verre et le filtre avec le moins d'eau possible, on traite le liquide filtré avec environ 6 grammes d'acide sulfurique et on évapore la liqueur dans la capsule ouverte au feu doux d'une lampe à alcool. On chauffe jusqu'à ce que l'action de l'acide sulfurique sur l'urée se manifeste par un dégagement de bulles de gaz acide carbonique. Puis, on recouvre la capsule avec un verre de montre et on chauffe à la même petite flamme jusqu'à ce que le dégagement de gaz cesse et que les vapeurs d'acide sulfurique commencent à remplir la capsule. Pour régler la température, on peut plonger un thermomètre dans la liqueur. Ce thermomètre s'élèvera sans danger jusqu'à 180°.

La décomposition terminée, on arrose le verre de montre d'un peu d'eau, on lave le contenu de la capsule avec cette eau, on jette le liquide sur un filtre d'où il passe dans une capsule de porcelaine. On évapore alors la liqueur acide jusqu'à ce que presque toute l'eau soit chassée. On a un résidu d'acide sulfurique concentré contenant du sulfate d'ammoniaque, du sulfate de potasse, du sulfate de soude, des phosphates et des matières organiques. On ajoute à ce résidu environ 20 gouttes d'acide chlorhydrique, une quantité suffisante

de perchlorure de platine, enfin un mélange d'éther et d'alcool (4 p. d'alcool + 1 p. d'éther), on mêle très-bien le tout. Si la liqueur qui surnage le précipité ainsi produit est ou incolore ou légèrement opaline, on a à craindre que la potasse et l'ammoniaque ne soient pas entièrement précipitées à l'état de sel platinique et que le précipité ne les renferme combinées avec l'acide sulfurique. On ajoute alors un peu de perchlorure de platine ; les sulfates de potasse et d'ammoniaque sont ainsi entièrement convertis en chlorures platiniques correspondants.

Au bout de huit à dix heures, on filtre le précipité obtenu, on le lave avec de l'alcool éthéré, on le dessèche doucement et on le calcine dans un creuset de platine pesé et bien couvert, jusqu'à ce que tout le sel ammoniac et le chlore soient chassés du composé platinique. On traite le produit de la calcination par de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant ; on filtre la liqueur et on répète cette opération jusqu'à ce que le liquide filtré, évaporé sur une lame de platine, ne laisse plus de résidu. Déduction faite des cendres du filtre, on a de cette façon la quantité de platine qui correspond à la quantité de potasse, d'ammoniaque et d'urée que renferme l'urine.

La seconde quantité d'urine est d'un autre côté traitée directement par du perchlorure de platine, par trois fois son volume d'alcool absolu, et par un volume d'éther ; le précipité ainsi obtenu est filtré au bout de huit à dix heures, puis traité comme le précédent. On obtient alors un poids de platine correspondant à la potasse et à l'ammoniaque de l'urine. La différence des quantités de platine trouvées dans les deux expériences, et évaluées en 100 parties d'urine, donne par conséquent la quantité de platine qui correspond à l'urée.

Pour 1 équivalent d'urée ($C^2H^4Az^2O^2$) on obtient 2 équivalents de platine. L'analyse est donc terminée, s'il ne s'agit que de déterminer l'urée.

La seconde opération conduit très-simplement à établir les proportions relatives d'ammoniaque et de potasse. On évapore la liqueur acide obtenue en traitant par l'acide hydrochlorique le résidu de la calcination du sel platinique ; cette liqueur contient la potasse renfermée dans l'urine, à l'état de chlorure : on la précipite de nouveau par le perchlorure de platine et l'alcool ; on dose le platine contenu dans le précipité. D'après la quantité de platine obtenu, on peut immédiatement calculer la potasse. On passe ensuite par différence de l'évaluation de la potasse à celle de l'ammoniaque contenue dans l'urine.

Ainsi donc, d'après la méthode indiquée, par les pesées de trois quantités diversement obtenues de platine, on détermine les quantités de trois matières différentes contenues dans l'urine, savoir : l'urée, la potasse et l'ammoniaque.

Si on ne tient pas à doser l'urée très-exactement, on peut de beaucoup abréger cette méthode. Il faut admettre que l'acide urique, chauffé avec de l'acide sulfurique, donne presque toujours une même quantité d'ammoniaque. Comme l'urine renferme très-peu d'acide urique et que sa quantité varie proportionnellement très-peu, on peut se dispenser de séparer cet acide avant de traiter l'urine par l'acide sulfurique. L'erreur que l'on commettrait ne serait pas de 7 millièmes, en admettant que l'urine renferme en moyenne 1 millième d'acide urique. On peut l'amoindrir encore davantage, en estimant approximativement, par une expérience quantitative, la quantité d'acide urique contenue dans l'urine examinée et en déduisant d'après cela, 0, 4 à 0, 8 de la quantité d'urée trouvée dans 1000 parties d'urine.

On ne saurait, sans commettre une erreur considérable, se dispenser de faire la correction que nécessite la quantité de potasse et d'ammoniaque contenue dans l'urine. Il résulte d'une série d'expériences exécutées par M. Heintz, que les quantités de platine correspondant à la potasse et à l'ammoniaque de l'urine fraîche, varient beaucoup. Il a obtenu de 1, 5 à 11, 6 de platine.

M. Heintz s'est assuré que sa méthode était applicable à l'analyse de l'urine diabétique ; mais il n'a pas encore évalué l'influence que peuvent exercer par leur présence les autres produits de sécrétion animale.

384. — Recherches sur la constitution de l'urine des herbivores ; par M. Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 97).

Urine de porc. — Cette urine provenait d'un porc uniquement nourri de pommes de terre cuites dans de l'eau légèrement salée. Elle était limpide, d'un jaune pâle, d'une odeur et d'une saveur très-faibles, d'une réaction alcaline très-prononcée. Elle faisait effervescence par les acides, et pesait 0,0136 à 12°, 5.

Elle se trouble quand on la chauffe, et laisse déposer des flocons renfermant surtout du carbonate de magnésie et un peu de carbonate de chaux. Elle n'est nullement ammoniacale.

Cette urine ne contient ni acide acétique ni acide hippurique. Mais, en suivant la méthode indiquée par M. Berzelius pour séparer l'acide lactique de l'urine, M. Boussingault en a reconnu la présence.

L'azote contenu dans la matière extractive qui provenait de l'évaporation de 100 grammes de cette urine, a été déterminé par l'analyse élémentaire et rapporté à l'urée. L'existence de ce dernier principe a d'ailleurs été constatée par la production du nitrate d'urée, à l'aide de l'acide nitrique et de l'urine concentrée.

Quant aux matériaux inorganiques, ils ont été dosés en suivant les méthodes analytiques ordinaires, et M. Boussingault résume ainsi la composition de cette urine :

Urée	4,90
Bicarbonate de potasse	10,74
Carbonate de magnésie	0,87
Carbonate de chaux	traces.
Sulfate de potasse	1,98
Phosphate de soude	1,02
Chlorure de sodium	1,28
Lactate alcalin indéterminé, silice	0,07
Eau et matières organiques indéterminées.	979,14
	1000,00

Comme 100 grammes de cette urine, évaporés au bain-marie, n'ont fourni que $2^{gr},12$ d'extrait, d'où il faut déduire environ $1^{gr},6$ de matériaux salins et $0^{gr},49$ d'urée, l'ensemble de cette constitution offre un caractère tout particulier. Les matières salines ont une prédominance considérable, tout exceptionnelle parmi les urines examinées jusqu'à présent, et les principes organiques sont presque entièrement supprimés. Il y a donc ici l'indice d'une destruction profonde et d'une combustion élémentaire très-avancée : est-ce le résultat du régime des pommes de terre auquel le porc était soumis, ou bien le résultat de l'organisation propre à l'animal mis en expérience? C'est là un point fort intéressant qu'un nouvel examen de l'urine de porc fixera immanquablement.

Urine de vache. — La vache mangeait du regain et des pommes de terre. Son urine, recueillie le matin, faisait une très-vive effervescence quand on y versait un acide, et aussitôt elle laissait déposer

de nombreux cristaux d'acide hippurique. Cette urine, très-alcaline aux réactifs, avait une saveur amère plutôt qu'alcaline; elle pesait 1,040 à 12°,2.

Elle se troublait par l'ébullition et laissait déposer un mélange de carbonate de magnésie et de chaux. L'urine fraîche n'était pas ammoniacale.

M. Boussingault résume ainsi la composition de cette urine :

Urée	18,48
Hippurate de potasse	16,51
Lactate de potasse	17,16
Bicarbonate de potasse	16,12
Carbonate de magnésie	4,74
Carbonate de chaux	0,55
Sulfate de potasse	3,60
Chlorure de sodium	1,52
Silice	traces.
Acide phosphorique	0,00
Eau et matières indéterminées	921,32
	1000,00

L'acide lactique, dont l'existence a été constatée par les réactifs appropriés, n'exprime pourtant ici que le mélange d'acide lactique et de différents principes organiques indéterminés, susceptibles de s'unir à la potasse.

Urine d'un cheval nourri avec du trèfle vert et de l'avoine. — Cette urine était très-alcaline : elle laissait déposer, au moment même où elle est rendue, un sédiment blanc, très-abondant, composé de carbonate de chaux et de magnésie, et qui a pesé jusqu'à 18 grammes pour 2,600 grammes d'urine.

Ce sédiment a été compris au nombre des principes constituants de l'urine, qui, séparé du dépôt, pesait 1,0373 à 22°.

La composition de cette urine, rapportée à 1000 parties, doit d'ailleurs être, d'après l'analyse de M. Boussingault, exprimée de la manière suivante :

Urée	31,00
Hippurate de potasse	4,74
Lactate de potasse	11,28
	47,02

Report...	47,02
Lactate de soude.....	8,81
Bicarbonate de potasse.....	15,50
Carbonate de chaux.....	10,82
Carbonate de magnésie.....	4,16
Sulfate de potasse.....	1,18
Chlorure de sodium.....	0,74
Silice.....	1,01
Phosphates.....	0,00
Eau et matières indéterminées.	910,76
	1000,00

Il convient d'appliquer ici aux lactates de soude et de potasse la remarque qui a déjà été faite au sujet de l'urine précédente.

M. Boussingault s'est assuré, sur une urine de vache nourrie avec du trèfle vert, que l'acide carbonique qui entrait dans sa constitution, appartenait à un bicarbonate. L'eau de chaux a formé dans cette urine un précipité double exactement de celui qu'on obtenait en chassant l'acide carbonique par l'ébullition, et en le recevant dans de l'eau de chaux, où il passait à l'état de carbonate.

L'écume, quelquefois assez abondante, qui se forme par l'ébullition de l'urine des herbivores, ne dépend nullement d'une matière albumineuse coagulable; elle tient à ces mêmes carbonates terreux dissous dans l'urine fraîche à la faveur de l'acide carbonique. Quant à la matière colorante, elle se développe seulement au contact de l'air : on la voit s'étendre de proche en proche, de la surface au fond, lorsque l'urine est contenue dans un vase long et étroit. De l'urine de cheval, incolore, versée par goutte sur une assiette, prend une teinte lie de vin au bout d'une demi-heure.

M. Boussingault fait remarquer qu'il lui a été impossible de constater, dans une urine d'animal herbivore, l'existence d'aucune matière grasse.

385. — Sur l'urine de quelques herbivores; par M. Bibra (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 98).

Cet article se borne à l'indication de quelques principes contenus dans les urines des animaux herbivores; la méthode analytique n'a rien de particulier. L'urine était examinée à l'état frais. Pour doser les

sels, une quantité pesée de liquide fut évaporée au bain-marie, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de perte de poids; le résidu était calciné et pesé. Le nitrate d'urée obtenu fut réduit, par le calcul, à l'urée pure, dans le rapport de 48 d'urée pour 52 d'acide nitrique. Pour doser l'acide hippurique, M. Bibra a suivi le procédé de M. Liebig.

Urine de cheval. — Cette urine fut fournie par quatre chevaux vigoureux de labour. Elle fut recueillie régulièrement vers midi, à l'heure où les chevaux sont ramenés des champs dans l'écurie. Le matin, on leur donnait d'ordinaire à manger de l'avoine et du foin sec. L'urine fournie par ces quatre chevaux avait la même composition qualitative; mais les éléments variaient de quantité, surtout l'acide hippurique et l'urée.

L'urine fraîche était trouble et formait, au bout de quelques instants, un dépôt blanc jaunâtre; examiné au microscope, ce dépôt était composé de globules brillants, compactes; l'urine récente était alcaline. La quantité des principes solides variait de 12,5 à 8,5 pour 100. La densité était de 1,045.

Analyse de l'urine du même animal faite à des époques différentes :

	I.	II.
Matière extractive soluble dans l'eau..	21,32	19,25
Matière extractive soluble dans l'alcool.	25,50	18,26
Sels solubles dans l'eau.....	23,40	40,00
Sels insolubles dans l'eau.....	18,80	
Urée.....	12,44	8,36
Acide hippurique.....	12,60	1,23
Mucus.....	0,05	0,06
Eau.....	885,09	912,84
	999,20	1000,00

Les proportions de sels étaient très-variables. Dans 100 parties on trouvait :

	I.	II.
Carbonate calcique.....	12,50	31,00
Carbonate magnésique...	9,46	13,07
Carbonate potassique.....	46,09	40,33
Carbonate sodique.....	10,33	
Sulfate potassique.....	13,04	9,02
	91,42	93,42

Report...	91,42	93,42
Chlorure de sodium	6,94	5,60
Silice.....	0,55	0,98
Perte.....	1,09	
	100,00	100,00

L'urine contenait encore des traces de fer; elle était exempte de fluor. Le dépôt qui se forme après quelque temps de repos, se compose de carbonate de chaux et de magnésie, mêlé d'une certaine quantité de substance organique qu'on ne peut pas enlever par le lavage.

Carbonate calcique	80,9	87,2	87,5
Carbonate magnésique....	12,1	7,5	8,2
Substance organique	7,0	5,3	4,3
	100,0	100,0	100,0

Urine de cochon. — L'urine fut retirée encore chaude de la vessie de cochons fraîchement tués. Elle était limpide, presque inodore, à réaction alcaline; densité de 1,012 à 1,010.

	I.	II.
Matières extractiformes solubles dans l'eau...	1,42	1,12
Matières extractiformes solubles dans l'alcool..	3,87	3,99
Sels solubles dans l'eau.....	9,09	8,48
Sels insolubles dans l'eau.....	0,88	0,80
Urée.....	2,73	2,97
Mucus.....	0,05	0,07
Eau.....	981,96	982,57
	1000,00	1000,00

Cendres du n° I :

Chlorure de sodium mêlé d'un peu de chlorure de potassium.	53,1
Sulfate sodique.....	7,0
Carbonate potassique.....	12,1
Phosphate sodique.....	19,0
Phosphate calcique et magnésique, traces de silice et de fer...	8,8
	100,0

On observe ici, comme dans l'analyse faite par M. Boussingault, la petite proportion de matériaux organiques.

Urine de bœuf. — L'urine fut fournie par des animaux qui, après avoir longtemps travaillé dans les champs, s'étaient reposés pendant plusieurs jours. Elle fut recueillie le matin et peu de temps après qu'on eut donné à manger aux animaux.

La densité variait entre 1,040 et 1,032. L'urine était colorée en jaune foncé, très-limpide et d'une odeur particulière, pas trop désagréable.

Les analyses suivantes ont été faites sur l'urine d'un seul et même animal, mais à des époques différentes.

	I.	II.
Matière extractiforme soluble dans l'eau....	22,48	16,43
Matière extractiforme soluble dans l'alcool...	14,21	10,20
Sels solubles dans l'eau.....	24,42	25,77
Sels insolubles dans l'eau	1,50	2,22
Urée.....	19,76	10,21
Acide hippurique.....	5,55	12,00
Mucus.....	0,07	0,06
Eau.....	912,01	923,11
	1000,00	1000,00

Le résidu salin contenait :

Carbonate calcique.....	1,07
Carbonate magnésique..	6,93
Carbonate potassique....	77,28
Sulfate potassique.....	13,30
Chlorure de sodium....	0,30
Silice.....	0,35
Traces de fer, perte....	0,77
	100,00

Ainsi, dans l'urine de bœuf, il y avait constamment *plus* de carbonate de potasse que dans l'urine de cheval, et, au contraire, *moins* de carbonate de chaux et de magnésie.

M. Bibra y a trouvé tantôt beaucoup d'acide hippurique, tantôt des traces à peine appréciables. Souvent avec deux litres d'urine, traitée par la méthode de M. Liebig, on n'obtient que des traces impondérables d'acide hippurique. L'urée varie également de quantité, mais beaucoup moins que l'acide hippurique.

La nourriture consistait à peu près uniformément en trèfle frais et en un peu de foin sec.

Urine de chèvre. — Les deux animaux qui fournissaient cette urine ne quittaient jamais l'étable et étaient nourris avec du foin de médiocre qualité. L'urine était limpide, d'une odeur particulière, alcaline; densité de 1,009 à 1,008.

	I.	II.
Matière extractiforme soluble dans l'eau	1,00	0,56
Matière extractiforme soluble dans l'alcool...	4,54	4,66
Sels solubles dans l'eau.....	8,50	8,70
Sels insolubles dans l'eau	0,80	0,40
Urée	3,78	0,76
Acide hippurique	1,25	0,88
Mucus.....	0,06	0,05
Eau.....	980,07	983,99
	1000,00	1000,00

Les cendres contenaient :

Carbonate magnésique mêlé d'un peu de terre calcaire..	0,73
Sulfate sodique.....	2,50
Chlorure de sodium.....	1,47
Carbonate sodique mêlé d'un peu de potasse.....	5,30
	10,00

Ici également on remarque une prédominance des carbonates alcalins sur les carbonates terreux, comme pour l'urine de bœuf. L'acide hippurique et l'urée variaient également de quantité.

Urine du lièvre. — Les lièvres avaient été tués dans une matinée d'hiver. Leur urine, examinée presque aussitôt après la mort, s'échappait lorsqu'on venait à comprimer la région vésicale.

La quantité d'urine ainsi obtenue était de 1,5 litre.

700 grammes d'urine fraîche contenaient $0^{gr},05$ d'acide hippurique.

Le résidu salin se composait de :

Chlorure de sodium mêlé de chlorure de potassium.	7,12
Sulfate sodique.....	16,82
Carbonate sodique.....	9,84
Phosphate sodique.....	53,05
Phosphate calcique et magnésique.....	13,17
	100,00

L'urine était trouble, à réaction alcaline, et formait, comme l'urine de cheval, un dépôt blanchâtre. Mais les globules de ce dépôt étaient beaucoup plus petits, et se composaient en grande partie de phosphate de magnésie.

Une autre urine de lièvres, tués en été, sans que ces animaux eussent été longtemps relancés, était alcaline, d'une odeur particulière et trouble, à l'exception de l'urine d'un seul individu, qui était parfaitement claire. Après un repos de six heures, la surface se couvrit de cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien. La densité était de 1,050. On y a trouvé :

Matière extractive soluble dans l'eau...	32,68
Matière extractive soluble dans l'alcool.	9,58
Urée.....	8,54
Sels solubles dans l'eau	23,70
Sels insolubles dans l'eau.....	12,64
Eau.....	912,86
	1000,00

Le résidu salin se composait de :

Chlorure de sodium avec un peu de chlorure de potassium.	22,49
Sulfate sodique.....	29,97
Carbonate sodique.....	8,73
Phosphate sodique.....	4,39
Phosphate calcique.....	12,00
Phosphate magnésique.....	22,42
	100,00

On ne doit pas s'étonner qu'il y ait 34,42 pour 100 de phosphates terreux au lieu de 13,17, comme dans la première urine; car la nourriture du lièvre n'est pas la même en été, quand la récolte des céréales n'a pas encore été faite. Cette seconde urine ne contenait que des traces d'acide hippurique.

L'auteur est disposé à attribuer à de l'ulmine la matière colorante de l'urine de cheval; mais il ne fournit à ce sujet aucun renseignement précis; on a vu plus haut l'indication que contient le travail de M. Boussingault.

386. — De la composition de l'urine d'une tortue (testudo tabulata); par M. Marchand (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIV, p. 244).

L'urine se trouvait dans une vessie très-distendue; elle était jaunâtre, très-trouble, et avait l'aspect du pus; il y nageait beaucoup de flocons muqueux. Le liquide avait une faible réaction acide, et laissait voir au microscope de petits cristaux, à côté de flocons muqueux.

La quantité de l'urine recueillie était de 86gr,8. Par l'évaporation, il se dégagea une faible odeur urineuse. Le résidu solide pesait 4gr,274 ou 5 pour 100. Il présentait quelques cristaux devenant humides à l'air, et exhalait une forte odeur d'urine.

Ce résidu, traité par l'alcool absolu, donna une masse grise qui lavée à l'eau bouillante, fut presque complétement dissoute dans une solution étendue de potasse caustique. L'acide chlorhydrique en précipitait une grande quantité d'acide urique blanc; cette quantité était 1gr,485; c'est-à-dire 34,7 pour 100 du résidu solide.

Le résidu qui se sépara de l'acide urique dans le traitement par la potasse, consistait principalement en silice.

Dans l'eau bouillante qui avait servi à laver l'acide urique on pouvait découvrir une petite quantité d'acide sulfurique, et beaucoup d'acide phosphorique, ainsi que des chlorures. On n'y trouva pas d'acide hippurique.

L'extrait alcoolique de l'urine fut traité par l'acide oxalique. Le précipité d'oxalate d'urée obtenu à 0°, fut décomposé par le carbonate de baryte. On obtint ainsi 0gr,555 d'urée, ou 0,64 pour 100, ou 13 pour 100 du résidu solide. A la première solution alcoolique, l'éther enleva un peu de matière grasse brune, d'une forte odeur d'urine. Les bases contenues dans l'urine étaient la soude, la chaux et la magnésie. Il fut impossible d'en évaluer les quantités.

En résumé, l'urine des tortues contient non-seulement de l'acide urique et de l'urée; mais elle est même très-riche en acide urique.

387. — Sur les sédiments d'acide urique; par M. Heintz (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 45).

Les sédiments d'acide urique qui se forment dans l'urine acide froide sont de deux espèces. Dans la première, le sédiment est granuleux, pesant, d'apparence cristalline adhérant aux vases, et

sauf une petite quantité de matière colorante, il se compose d'acide urique, ne retenant que très-peu de base. Dans la seconde espèce, le sédiment ne se fixe pas sur le fond du vase; il se répand, par l'agitation, dans toute la liqueur, et il offre, sous le microscope, l'aspect d'une poudre amorphe, extrêmement fine; quelquefois cependant, mêlée de petits cristaux d'acide urique, elle consiste en urate.

Ces deux sédiments se distinguent encore l'un de l'autre en ce que le dernier se dissout complétement lorsqu'on chauffe l'urine où il se trouve, tandis que le premier y reste à peu près insoluble.

Le premier sédiment est rarement blanc; le plus souvent il est d'un rouge rose ou d'un rouge foncé; quelquefois aussi il est jaunâtre, selon la matière colorante qui y adhère. Ce sédiment a déjà été l'objet de nombreuses recherches, et on le considère généralement comme de l'urate d'ammoniaque mêlé d'un peu de matière colorante.

M. Heintz a reconnu que le sédiment amorphe devait être considéré comme un urate; il dégage de l'ammoniaque lorsqu'on le traite par la potasse, et laisse, par la calcination, des quantités variables de cendres; 4,26; 8,02; 3,20; 2,98; 5,63; 7,14; 6,20; 4,21; 3,61 pour 100. Les cendres consistaient en carbonate de soude et de chaux. Quant à l'existence de l'acide urique, elle a été mise hors de doute par les réactions caractéristiques.

Dans le sédiment amorphe, l'urate d'ammoniaque ne cristallise pas parce qu'il est en mélange avec d'autres sels. L'urate d'ammoniaque et l'urate de soude, tous deux cristallisables, cessent de cristalliser dès qu'ils se mêlent, comme cela a lieu, dans le sédiment amorphe.

Ce sédiment amorphe a été obtenu artificiellement en ajoutant un léger excès d'ammoniaque à une solution de chlorure de sodium additionné d'acide urique, et en abandonnant le tout pendant plusieurs jours au repos. Tout l'acide urique se change par là en une poudre amorphe, ou en augmentant le volume du liquide en granules contenant de l'acide urique, de la soude, de l'ammoniaque et de l'eau.

La formation du sédiment cristallin s'explique par la présence des phosphates très-acides; l'acide urique ne pouvant pas s'emparer d'une partie de la base, se dépose sous forme de cristaux; et, en effet, l'urine est toujours très-acide quand elle forme des sédiments d'acide urique cristallisé.

L'urine qui a déjà déposé un sédiment amorphe, étant chauffée avec de l'acide urique, puis filtrée, peut déposer encore un sédi-

ment amorphe qui contient des quantités notables de bases fixes ; mais il ne se sépare pas de poudre amorphe, et l'on obtient au contraire des cristaux, lorsqu'on chauffe une solution de phosphate de soude avec l'acide urique, et qu'on laisse la solution limpide se refroidir. On doit donc conclure que le sédiment amorphe se forme dans l'urine lorsque celle-ci contient plus de 2 équivalents de bases combinés avec 1 équivalent d'acide phosphorique.

388. — Sur l'existence d'une grande quantité d'acide hippurique dans l'urine de l'homme; par M. PETTENKOFER (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 86).

L'urine d'une jeune fille de treize ans, atteinte de chorée (danse de Saint-Guy), a offert à M. Pettenkofer une particularité intéressante. En traitant l'extrait alcoolique de cette urine par l'acide nitrique, il a séparé des aiguilles jaunâtres, qu'il était impossible de confondre avec le nitrate d'urée. Elles consistaient en effet en acide hippurique, qui fut encore retiré de la même urine en acidulant son extrait aqueux avec de l'acide hydrochlorique.

L'urine, à l'état frais, était d'un jaune clair faiblement acide; elle ne tardait pas à devenir alcaline en laissant déposer des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien.

1000 grammes évaporés au bain-marie ont laissé un résidu de 40^{gr},668 : 31^{gr},251 étaient solubles dans l'alcool; les 9^{gr},417 insolubles dans l'alcool consistaient en sulfates et phosphates mêlés au mucus et à de la matière extractive.

La partie soluble dans l'alcool entraînait les hippurates, l'urée, la matière extractive et les chlorures.

M. Pettenkofer a renoncé à doser les matériaux organiques; il les a détruits par la combustion. Les 40^{gr},668 se sont réduits par l'incinération à 10^{gr},599.

Quelques jours plus tard la même urine donnait 49^{gr},825 de résidu fixe, contenant 12^{gr},985 de cendres, ce qui reproduisait le même rapport entre les matériaux salins et organiques que dans la première analyse 1 : 3,8.

Quant aux cendres de ce dernier résidu elles se composaient de sels solubles :

Carbonate de soude	3,996
Chlorure de sodium et de potassium	6,181
Phosphate de soude	0,128
Sulfate de potasse	0,814
	11,119

Report....	11,119
Sels insolubles :	
Carbonates de chaux, de magnésie.	1,153
Phosphate terreux.....	0,713
	12,985

En mettant les carbonates alcalins sur le compte de l'acide hippurique, 1000 grammes d'urine auraient contenu 12gr,886 d'acide hippurique.

Durant toute la maladie le sujet dont il est question ne put supporter qu'un régime végétal. Lorsque la santé se rétablit, l'acide hippurique disparut, et la jeune fille se remit peu à peu à son régime habituel,

M. Pettenkofer a fait, dans le cours de l'observation précédente, quelques remarques sur la séparation de l'acide hippurique contenu dans l'urine humaine. Il a constaté que l'acide ne cristallisait pas de suite, et qu'il fallait abandonner longtemps l'extrait alcoolique aiguisé par l'acide hydrochlorique, à une température inférieure à 30° ; on dispose le mélange dans une capsule plate : si l'on vient à élever la température, l'acide hippurique est détruit en grande partie; on n'obtient qu'un magma brun contenant à peine des traces d'acide.

389. — Sur la diffusion de l'urée; par M. Schlossberger (*Chemical Gazette*, 1845, n° 66, p. 302).

Plusieurs chimistes ont déjà trouvé que l'urée pouvait exister dans le sang; ce fait a été particulièrement remarqué dans les affections où l'albumine s'échappe par les urines.

M. Schlossberger a eu l'idée de rechercher aussi l'urée dans la sérosité des vésicules cérébraux, à la suite d'une affection albuminurique; il assure qu'il en a constaté la présence.

390. — Notice sur un nouveau corps azoté contenu dans l'urine; par M. Pettenkofer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 97).

On évapore l'urine fraîche de l'homme avec précaution, on la neutralise par un peu de carbonate de soude, on verse de l'alcool sur le résidu, et l'extrait alcoolique est traité par une solution alcoolique de chlorure de zinc; il se forme d'abord un précipité bru-

nâtre amorphe contenant du zinc; après plusieurs heures de repos, on voit les parois du vase se tapisser de petits cristaux grenus, compactes, qui constituent à la fin une véritable croûte cristalline.

En jetant le tout sur un filtre, et en faisant bouillir cristaux et précipité avec de l'eau, on voit que le précipité amorphe reste non dissous, tandis que les cristaux se dissolvent peu à peu complétement. La solution donne, par l'évaporation, un résidu cristallin, jaune, qui ressemble beaucoup au lactate de zinc. Ces cristaux, vus au microscope, sont des prismes à quatre pans; ils sont très-peu solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool concentré et dans l'éther. En les lavant à l'eau froide, on leur enlève des sels, en général des chlorures. La solution aqueuse étant bouillie avec de la baryte, il se forme un précipité d'oxyde de zinc auquel adhère la plus grande partie de la matière colorante. Pour enlever l'excès de baryte, on fait arriver dans la liqueur un courant d'acide carbonique : il se précipite du carbonate de baryte mêlé de carbonate de zinc. La liqueur filtrée contient du chlorure de baryum et la substance organique.

On évapore; le résidu de l'évaporation est redissous par l'alcool, auquel on ajoute de l'acide sulfurique pour séparer toute la baryte. La liqueur contenant la substance organique avec les acides sulfurique et chlorhydrique, est bouillie avec de l'oxyde de plomb, qui s'empare de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. On sépare les sels de plomb par l'alcool absolu, qui ne dissout que la matière organique. En évaporant dans un bain d'eau, on obtient une matière blanche cristalline, de réaction neutre, d'une saveur saline, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Chauffée sur une lame de platine, elle fond, brunit, répand une odeur urineuse, ammoniacale, et brûle complétement. La solution aqueuse n'est pas précipitée par le perchlorure de platine, tandis que le chlorure de zinc y produit un précipité blanc abondant. Ce précipité, recueilli et dissous dans l'eau, fournit par l'évaporation des cristaux de la combinaison zincique primitive.

Cette matière a, en effet, la propriété remarquable de former, avec le chlorure de zinc, une combinaison très-peu soluble. On y trouve le zinc et le chlore dans les rapports qui composent le chlorure.

Cette substance nouvelle est azotée. Son analyse a fourni des résultats qui s'accordent avec la formule :

$C^8Az^3H^8O^3$.

M. Pettenkofer se propose d'en faire une étude plus approfondie.

391. — Recherches du sucre dans les urines; par M. Löwig (*Chemical Gazette*, 1845, n° 66, p. 304).

On évapore l'urine en consistance de sirop; on épuise le résidu par l'alcool, et dans cette dissolution alcoolique, on verse une dissolution alcoolique de potasse. Si l'urine contient du sucre, elle le laisse déposer sous forme de précipité blanc. C'est une combinaison de sucre et de potasse qu'on lave avec de l'alcool, et qu'on redissout dans l'eau. Cette dernière solution peut ensuite, par des traitements convenables, donner du sucre que l'on dose quantitativement.

392. — Recherches des matériaux de la bile dans l'urine; par M. Schwertfeger (*Chemical Gazette*, 1845, n° 57, p. 105).

L'auteur recommande de traiter l'urine contenant les principes de la bile, par l'acétate de plomb basique; on obtient un précipité jaunâtre qu'on lave et qu'on reprend par l'alcool aiguisé d'acide sulfurique. La solution alcoolique devient verte et laisse déposer par l'évaporation du bilate de plomb.

393. — Passage du brome dans l'urine; par M. Heller (*Chemical Gazette*, 1845, n° 62, p. 206).

A la suite de l'administration du bromure de potassium, la présence du brome a été constatée par M. Heller tant dans l'urine que dans le sérum du sang.

394. — Note sur l'absorption de l'émétique et l'élimination de l'antimoine par les urines; par MM. Laveran et Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 637).

Dans une série d'observations nombreuses où les malades ont pris une fois ou deux au plus du tartre stibié à la dose ordinaire de 1 décigramme, laquelle s'élevait quelquefois, mais exceptionnellement, à 3 décigrammes, MM. Laveran et Millon ont reconnu d'abord que l'antimoine se trouvait constamment dans les urines. L'élimination du métal avait été tardive dans plusieurs cas, et son passage par les voies urinaires a été suivi, non-seulement plusieurs jours après l'ingestion, mais encore plusieurs jours après qu'il avait cessé de se montrer dans l'urine. On a vu

ainsi l'antimoine reparaître, suivre une véritable intermittence dans son élimination, et séjourner dans l'économie animale au delà de toute prévision.

La guérison des malades et leur sortie de l'hôpital s'opposent à ce qu'on puisse donner comme absolu le temps durant lequel l'antimoine s'installe et se fixe dans les organes. Néanmoins, chez deux malades, on a pu le retrouver vingt-quatre jours après l'administration. L'un de ces deux malades ayant succombé à une phthisie ancienne, retenait de l'antimoine métallique qui a été constaté dans son foie, soumis à l'analyse chimique. On a observé encore un cas dans lequel l'antimoine a été reconnu dans l'urine après vingt jours ; deux autres cas après dix neuf jours, trois cas après seize, dix-sept et dix-huit jours.

Voici le procédé que MM. Laveran et Millon ont mis en usage pour constater la présence de l'antimoine. Ils ajoutent 10 centimètres cubes d'acide hydrochlorique pur et fumant à 1 décilitre d'urine; ils mélangent les deux liquides avec une petite lame d'étain décapée qui reste plongée dans l'urine acide. L'étain noircit au bout de quelques heures si l'antimoine est abondant; mais il faut attendre trois ou quatre jours lorsque la quantité d'antimoine est minime. La température ordinaire suffit, mais le dépôt se fait sensiblement plus vite lorsque les journées sont chaudes. On doit plonger une lame neuve d'étain dans chaque urine nouvelle, sous peine de voir reparaître, malgré le nettoyage et le décapage de la lame, l'antimoine provenant d'une précipitation antérieure.

Les intermittences qui se font remarquer dans l'élimination de l'antimoine sont plus longues à mesure qu'on s'éloigne davantage du moment de l'administration. L'intervalle qui ne dépasse pas un, deux ou trois jours dans le début, dure six et sept jours lorsque l'ingestion date de huit ou dix jours. Le séjour de l'antimoine est encore sensiblement prolongé lorsque la dose a été répétée deux fois. C'est dans cette dernière circonstance que MM. Laveran et Millon ont constaté la présence du métal après vingt-quatre jours. A quelles limites arrivera-t-on lorsque les organes auront reçu de l'arsenic qui, de l'aveu de tous les toxicologistes, est éliminé plus lentement que l'antimoine ; lorsque, au lieu d'une dose faible et répétée deux fois au plus, la quantité du médicament ou du poison aura été forte, et l'administration réitérée?

395. — Sur une nouvelle substance trouvée dans un calcul urinaire (urostéalite); par M. Heller (*Chemical Gazette*, 1845, n° 74, p. 468).

L'examen d'un calcul rendu après un traitement par le carbonate de soude a conduit M. Heller à soupçonner l'existence d'une matière urique particulière. Ce calcul était gros comme la moitié d'une noisette; sa substance se brûlait sans fondre, en répandant une odeur de benjoin. Il se ramollissait dans l'eau bouillante en se gonflant; l'alcool chaud le dissolvait difficilement; mais il était plus soluble dans l'éther, qui le laisse déposer à l'état amorphe, et si l'on continue de chauffer, le résidu se colore en violet foncé.

Il est soluble dans la potasse et dans les carbonates alcalins, qui le colorent en jaune brun; les acides en précipitent l'urostéalite à l'état amorphe.

M. Heller ne fournit d'ailleurs aucune analyse de la substance elle-même.

396. — Analyse d'un calcul trouvé dans la vessie d'un lama (auchenia glama illiger); par M. Édouard Stieren (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXVI, p. 324).

Ce calcul contient en centième :

	Phosphate de chaux.....	53,196
	Phosphate de magnésie....	24,122
	Chlorure de sodium.....	0,024
	Chlorure de potassium....	0,018
	Silice et sable titanifère...	0,080
Matières organiques.	Mucus.....	22,560
	Matière colorante.....	
	Albumine	
	Graisse	
	Matière résineuse.....	
	Oxyde cystique et urée...	
		100,000

397. — Notice sur une nouvelle réaction de la bile et du sucre; par M. Pettenkofer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 90).

Le liquide soupçonné contenir de la bile est traité par 2/3 de son volume d'acide sulfurique concentré ajouté goutte à goutte; il faut

y procéder assez lentement, afin que la température du mélange qui s'échauffe ne dépasse pas 50 degrés, car autrement l'acide choléique subirait une altération trop profonde; on y ajoute ensuite de 2 à 5 gouttes d'une solution de sucre de canne, faite avec une partie de sucre et 4 à 5 parties d'eau, et on agite tout le mélange. La coloration violette qui se manifeste est plus ou moins intense, suivant la quantité plus ou moins considérable d'acide choléique ou de bile. Lorsqu'on a affaire à des matières solides ou pâteuses, dans lesquelles on soupçonne la présence de la bile, on les traite par l'alcool, et on réduit la liqueur alcoolique à un petit volume pour lui appliquer le procédé qui vient d'être décrit.

M. Pettenkofer recommande surtout de ne pas perdre de vue les précautions suivantes : 1° la température ne doit pas dépasser 60 degrés, parce que la coloration ne pourrait être que très-éphémère; 2° la quantité de sucre ne doit pas être trop grande, parce que la couleur pourrait devenir trop foncée, en même temps qu'il pourrait se produire de l'acide sulfureux qui détruirait la coloration violette; 3° l'acide sulfurique doit être pour cette même raison exempt d'acide sulfureux; 4° lorsque la liqueur à examiner contient de l'albumine on doit s'en débarrasser par la coagulation; car l'albumine, à l'état concentré il est vrai, peut avec du sucre et de l'acide sulfurique produire à chaud une coloration semblable; 5° la présence d'un grand excès de chlorures pourrait altérer la coloration et lui communiquer une teinte rougeâtre; 6° lorsque la liqueur contient une trop petite quantité de bile, il conviendrait de la concentrer par l'évaporation, de la faire digérer avec l'alcool, et de concentrer de même la liqueur alcoolique avant de procéder à son essai. Quelquefois la réaction ne s'établit qu'au bout de quelques minutes, surtout lorsqu'on ajoute l'acide sulfurique très-lentement, de manière à ce que la température ne s'élève pas trop.

Dans le cas où les liquides, tels que l'urine, ne contiennent que très-peu de bile, il convient de les traiter par l'alcool, d'évaporer la solution alcoolique jusqu'à consistance molle, et de mettre un peu de cet extrait dans un verre de montre. On y ajoute de l'acide sulfurique et une ou deux gouttes de solution de sucre (avec une tige de verre); au bout de quelques minutes, la coloration se manifeste, même lorsqu'il n'y aurait que des traces de bile.

L'acide chlorhydrique, chauffé avec la bile et du sucre, donne une coloration rouge; mais elle n'est pas aussi intense que celle que

produit l'acide sulfurique. Le sucre de canne peut être remplacé par le sucre de raisin, par l'amidon, le ligneux, enfin par toutes les matières susceptibles d'être converties en sucre de raisin sous l'influence de l'acide sulfurique.

La bile de l'homme, du renard, du chien, du bœuf, du cochon, de la poule, de la grenouille, de la carpe, soumise à ce procédé, a, dans tous les cas, fourni le même résultat.

Il était intéressant de constater, à l'aide de ce procédé, la présence de la bile dans l'urine des pneumoniques. La quantité d'acide choléique ainsi excrétée par les voies urinaires semblait être en raison de l'hépatisation des poumons. Si les poumons restent longtemps imperméables à l'air, on rencontre aussi dans l'urine et dans le sang la matière colorante de la bile comme produit de la décomposition de l'acide choléique. On remarque alors l'ictère comme suite de la pneumonie.

Les fèces d'un homme sain, traitées par l'alcool, n'ont pas fourni la moindre coloration; tandis que celle-ci se manifestait dès qu'on ajoutait à la liqueur quelques traces de bile.

Les purgatifs fournissent le moyen de séparer la plus grande partie de la bile sécrétée dans un temps donné; cette bile, si elle n'est pas rejetée par les selles, passe dans le sang et subit des métamorphoses ultérieures.

398. — Sur le réactif de M. Pettenkofer; par M. Griffith (*Chemical Gazette*, 1845, n° 57, p. 104).

L'action successive de l'acide sulfurique et du sucre, ménagée avec toutes les précautions qu'indique M. Pettenkofer, peut, suivant la remarque de M. Griffith, donner une coloration pourpre avec des urines normales. Mais alors elle n'est pas persistante et devient brune, tandis que la matière essentielle de la bile, l'acide choléique, prend une couleur très-stable.

399. — Sur la composition et les propriétés de la matière colorante de la bile; par M. Scherer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIII, p. 377).

Un malade atteint d'ictère, et traité dans l'hôpital de Wurzbourg, sécrétait en abondance une urine qui contenait la matière colorante de la bile.

Cette urine prenait une couleur d'un vert foncé après vingt-quatre

à trente-six heures de repos; en même temps, de neutre ou de légèrement alcaline qu'elle était, elle devint acide, en laissant déposer de l'acide urique souillé par la matière colorante de la bile. M. Scherer ne trouva pas de traces d'acide bilique. Le sang du malade, dont le sérum était d'un jaune intense, ne contenait, outre la matière colorante, d'autre principe de la bile que la cholestérine. Le réactif de M. Pettenkofer fournit un résultat négatif.

Pour obtenir la matière colorante de la bile, l'urine fraîche fut filtrée et séparée ainsi de ses mucosités; traitée par le chlorure de baryum, elle donna un précipité d'un vert clair qui fut lavé à l'eau. La matière colorante fut ensuite séparée par deux méthodes différentes : 1° le précipité fut bouilli avec du carbonate de soude et de l'eau, et la solution jaune filtrée fut décomposée par l'acide chlorhydrique. La matière colorante fut séparée par le filtre de la liqueur acide, puis dissoute dans un mélange de 2 parties d'alcool et 1 partie d'éther. L'acide urique fut ainsi séparé. Par l'évaporation, la matière colorante se déposa sous forme d'une matière pulvérulente d'un beau vert foncé. Cette matière fut lavée à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau ne donnât plus de précipité avec le nitrate d'argent.

2° L'autre méthode, plus simple, consiste à traiter directement le précipité barytique à une douce chaleur, par l'alcool et l'acide chlorhydrique; la liqueur alcoolique est évaporée, et le résidu lavé avec de l'eau sur un filtre, est redissous de nouveau dans un mélange d'alcool et d'éther, qu'on soumet à l'évaporation.

La matière colorante obtenue par l'une ou l'autre méthode est une poudre fine d'un beau vert foncé, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et un peu moins soluble dans l'éther pur. En ajoutant à l'eau un peu de carbonate alcalin, la matière colorante s'y dissout en grande quantité avec une coloration d'un brun jaunâtre. Digérée pendant quelque temps avec un excès d'acide hydrochlorique, elle se fonce de plus en plus; les alcalis produisent le même effet. Dans les deux cas, elle perd un peu de sa solubilité dans l'alcool, et devient plus soluble dans l'eau; en même temps, elle ne possède plus la propriété de fournir avec l'acide nitrique la coloration caractéristique connue.

La matière colorante de la bile obtenue par la première méthode a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Carbone.....	67,409	67,761
Hydrogène....	7,692	7,598
Azote.....	6,704	6,704
Oxygène	18,195	17,937
	100,000	100,000

La matière obtenue par la deuxième méthode a fourni des nombres assez rapprochés des précédents.

Pour savoir quelles altérations cette matière éprouvait au contact des acides et des alcalis, M. Scherer en laissa une première portion en contact avec de l'acide hydrochlorique en excès, pendant quatorze jours, à une température de 30 à 35 degrés, dans des vases ouverts, et une deuxième portion dans un excès de carbonate de soude mêlé d'un peu de potasse caustique, dans les mêmes circonstances.

	Ire portion.	IIe portion.
Carbone.....	61,837	62,086
Hydrogène....	6,464	6,567
Azote.....	9,080	7,101
Oxygène	22,619	24,246
	100,000	100,000

La matière colorante de la bile perd ainsi par une action prolongée de l'air beaucoup de carbone et d'hydrogène.

En rapprochant ces résultats analytiques de ceux qu'il avait obtenus en examinant précédemment la matière colorante des calculs biliaires, M. Scherer a reconnu que, soustraction faite des produits inorganiques (phosphate ammoniaco-magnésien, carbonate de chaux, etc.) les calculs biliaires, traités par l'acide chlorhydrique, puis par l'alcool, l'éther et l'eau donnaient une matière colorante composée de :

Carbone	62,491
Hydrogène	6,148
Azote.....	8,169
Oxygène.....	23,192
	100,000

Il résulte de là que la matière colorante des calculs biliaires ressemble, par sa composition, à la matière colorante de la bile ordi-

naire, altérée par les acides ou les alcalis sous l'influence de l'air. Le défaut de matière a empêché M. Scherer de poursuivre cette comparaison.

400. — Sur certains calculs biliaires de l'homme, composés de matière colorante ; par M. Schmidt (*Chemical Gazette*, 1845, n° 72, p. 423). — **Sur les concrétions biliaires ;** par M. Wackenroder (*ibid.*, 1845, p. 424).

Les calculs examinés par M. Schmidt étaient petits, nombreux, de forme polygonale. La dessiccation, à 101°, leur faisait perdre 11,9 pour 100 : calcinés et réduits en cendres, ils ont fourni 7,7 pour 100 de sels consistant en carbonates, sulfates et phosphates de chaux. Les principes organiques n'ont pas été déterminés. L'auteur se borne à signaler l'action des dissolvants : eau, alcool, éther. La solution alcaline, traitée par les acides, donne des flocons verts.

M. Wackenroder a étudié aussi plusieurs calculs de la grosseur d'une lentille ou d'un pois ; ils consistaient en matière colorante biliaire, avec un peu de graisse ; ils contenaient aussi du carbonate et du sulfate de chaux, du carbonate de magnésie et du fer.

401. — Sur les phénomènes chimiques de la digestion ; par MM. C. Bernard et C. Barreswil (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1284). — **Recherches sur l'acidité du suc gastrique ;** par M. Melsens (*ibid.*, t. XIX, p. 1289).

Ces deux notes ont pour objet d'apprécier l'acidité du suc gastrique. Comme le principe acide s'y trouve très-dilué, M. Melsens a eu l'idée de le faire réagir sur du marbre blanc pesé ; 32 grammes de suc gastrique mis au contact de fragments de marbre blanc pendant deux jours, en ont dissous $0^{gr},70$; 73 grammes du même suc, mis en présence de $3^{gr},462$ de spath d'Islande, pendant 24 heures, en ont dissous $0^{gr},108$.

68 grammes de suc gastrique très-sale, rempli de grumeaux de pain, ont dissous, en 12 heures, $0^{gr},071$ de spath.

64 grammes de suc gastrique, recueilli après une alimentation avec du bœuf bouilli, ont dissous $0^{gr},166$ de spath.

60 grammes de pâte chymeuse recueillie après avoir fait manger au chien de la graisse de mouton et un fragment de cartilages, ont dissous $0^{gr},057$ de spath.

La note de MM. Bernard et Barreswil concerne particulièrement la nature des acides contenus dans le suc gastrique ; ils n'y ont re-

connu aucune trace d'acide acétique ; la distillation du moins ne fournit aucun produit d'une volatilité analogue ; d'ailleurs le suc gastrique qu'ils ont examiné ne paraît pas même contenir d'acétate ; ils n'ont pu, par une réaction appropriée, y reconnaître l'odeur si caractéristique du kakodyle.

Le suc gastrique renferme des chlorures et donne des traces sensibles d'acide hydrochlorique, lorsque après en avoir séparé les 4 cinquièmes par la distillation, on continue encore de distiller le dernier cinquième. Les auteurs se croient aussi autorisés à conclure que l'acide hydrochlorique y est à l'état de chlorure; ils se fondent sur ce qu'une proportion minime d'acide oxalique trouble le suc gastrique ; tandis que du chlorure de calcium dissous dans l'eau additionnée de 2 millièmes d'acide hydrochlorique ne se trouble pas par le même réactif.

L'acide phosphorique existe aussi dans le suc gastrique ; lorsqu'on a concentré ce dernier par l'évaporation, le résidu fait effervescence avec la craie, mais ne perd pas sa réaction acide, ce qui annonce positivement la présence de l'acide phosphorique.

La distillation artificielle d'une eau acide contenant un peu de chlorure de calcium et un peu d'acide lactique, se comporte dans ces différentes phases comme le suc gastrique.

Les auteurs ajoutent qu'ils ont pu reconnaître dans l'acide du suc gastrique toutes les propriétés que M. Pelouze a récemment appliquées à l'acide lactique : sels de chaux, de zinc, de baryte, solubles dans l'eau, sel de cuivre formant avec la chaux un sel double soluble dont la couleur est plus intense que celle du sel simple, sel de chaux soluble dans l'alcool et précipitable par l'éther de sa solution alcoolique. MM. Bernard et Barreswil s'arrêtant à considérer le suc gastrique comme une dissolution de phosphates et de chlorures dans de l'acide lactique très-affaibli, ils ont fait à l'appui de leur opinion les expériences suivantes : de l'amidon mis en ébullition avec de l'acide hydrochlorique a perdu la propriété de bleuir par l'iode ; l'acide lactique, au contraire, n'a pas modifié l'amidon, et cet acide se place ainsi à côté de l'acide acétique ; en continuant la comparaison, si l'on fait bouillir de l'amidon avec de l'acide hydrochlorique auquel on a ajouté un lactate soluble en excès, on remarque que la fécule reste inaltérée comme si on opérait au sein de l'acide lactique ; cette réaction paraît décider en faveur de l'opinion de MM. Bernard et Barreswil ; ils n'attribuent d'ailleurs aucune spécia-

lité à l'acide lactique ; ils ont même constaté que tous les acides possédaient une sorte d'équivalence gastrique telle, que les qualités digestives de ce fluide ne changeaient pas malgré les mutations les plus complètes dans la nature de cet acide.

402. — Sur la composition de la taurine ; par M. Redtenbacher (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1354).

La taurine ne contient pas l'énorme proportion d'oxygène que l'on y avait admis jusqu'ici ; M. Redtenbacher a constaté que le soufre entrait au nombre de ses éléments, et le dosage en indique 26 pour 100. L'ancienne formule de la taurine lui assignait pour composition $C^4H^7AzO^{10}$. En admettant que le carbone, l'hydrogène et l'azote aient été déterminés exactement, la nouvelle formule devrait se traduire par : $C^4H^7AzO^6S^2$.

403. — Recherches sur la composition du sang dans l'état de santé et dans l'état de maladie ; par MM. A. Becquerel et A. Rodier (*Gazette médicale de Paris*, 1844).

Les auteurs de ce travail exposent d'abord le procédé analytique qu'ils ont suivi; ils en font ensuite l'application au sang examiné dans l'état de santé et de maladie.

Dans une série d'opérations que MM. Becquerel et Rodier décrivent avec soin, ils ont successivement déterminé :

1° La densité du sang défibriné, à 12° ;

2° La densité du sérum, à 12° ;

3° La fibrine, les globules, l'albumine et l'eau ;

4° Les matières extractives que le sérum desséché cède à l'eau bouillante ;

5° Les matières grasses que le sérum, épuisé par l'eau bouillante et desséché de nouveau, cède à l'alcool ;

6° Les matériaux salins que le sang défibriné contient et qui résistent à la calcination ;

7° La détermination du chlorure de sodium et du fer contenus dans les matériaux salins.

Cette analyse du sang comprend, on le voit, plusieurs termes nouveaux : ils sont loin sans doute d'être rigoureusement définis ; mais, tels qu'ils sont, ils offrent des moyens de comparaison trop rares au lit du malade pour qu'on en néglige aucun. Il faut

donc savoir gré à MM. Becquerel et Rodier de ne pas avoir reculé devant leur emploi. Les difficultés de la méthode analytique qui ajoutent ici au mérite pratique du travail, éloignent aussi, il faut en convenir, l'usage général auquel il serait désirable d'arriver. En effet, les opérations que nous venons d'indiquer sont nombreuses, elles sont, en outre, pour la plupart, longues et minutieuses; c'est là un inconvénient fort grave. Il faut, en médecine, des procédés d'analyse simples, expéditifs, qui livrent facilement le résultat, rendent le contrôle commode et permettent à l'examen de se multiplier à l'infini.

Nous nous bornerons à de courtes remarques sur les différentes déterminations auxquelles sont arrivés MM. Becquerel et Rodier.

La densité du sérum et celle du sang défibriné se prennent suivant les indications ordinaires qui règlent cette opération.

La détermination de la fibrine, des globules, de l'albumine et de l'eau rentre, sans aucune modification bien notable, dans le procédé de MM. Andral et Gavarret.

La proportion d'albumine éprouve seule une diminution sensible dans le chiffre auquel elle atteint, en raison du traitement aqueux et du traitement alcoolique que subit successivement le sérum desséché.

Ce double épuisement donne d'une part les matières extractives solubles dans l'eau bouillante, et, d'autre part, les matières solubles dans l'alcool, lesquelles renferment la séroline, la matière phosphorée, la cholestérine, les savons et les matières grasses proprement dites. Les matières extractives solubles dans l'eau sont en partie organiques et en partie minérales : elles n'ont pas été autrement distinguées par MM. Becquerel et Rodier. Quant aux matières grasses, elles ont été toutes évaluées séparément et dosées, à l'aide du procédé de M. Boudet. Cette dernière exploration analytique est certainement d'une évaluation bien délicate devant laquelle les auteurs de ce travail auraient peut-être reculé, s'ils n'y avaient trouvé un des résultats les plus nouveaux de leur travail.

Quant à la détermination des principes salins, elle a été faite par l'application la plus ordinaire de la calcination au contact de l'air. On sait quelles difficultés offre la combustion du charbon provenant du sang; les auteurs de ce travail ont été servis encore ici par leur patience remarquable.

La proportion des chlorures a été déterminée par le poids du chlorure d'argent résultant d'une double décomposition; elle aurait

pu être appréciée d'une manière beaucoup plus prompte par l'emploi des liqueurs normales et des instruments gradués. C'est un usage qui s'introduit de plus en plus dans les déterminations analytiques, et qui est tout à fait approprié aux recherches médico-chimiques.

Nous inscrirons brièvement les principaux résultats de MM. Becquerel et Rodier, sur la composition et les altérations du sang. Leur travail compose tout un volume, auquel cette analyse ne saurait dispenser de recourir.

Composition moyenne du sang. — MM. Becquerel et Rodier ont donné le tableau comparatif suivant qui exprime l'influence du sexe sur la composition du sang, en même temps qu'il en fournit la moyenne :

	Chez l'homme.	Chez la femme.
Densité du sang défibriné. .	1,0602	1,0575
Densité du sérum	1,0280	1,0275
Eau	779,000	791,100
Globules	141,100	127,200
Albumine	69,400	70,500
Fibrine	2,200	2,200
Matières extractives / Sels libres	6,800	7,400
Somme des matières grasses.	1,600	1,620
Séroline	0,020	0,020
Matière grasse phosphorée. .	0,488	0,464
Cholestérine	0,088	0,090
Graisses saponifiées	1,004	1,046
Chlorure de sodium	3,100	3,900
Sels solubles	2,500	2,900
Phosphates insolubles	0,334	0,354
Fer	0,566	0,541

Les auteurs de ce travail ont observé les variations de la cholestérine; ils enregistrent sur ce point des faits entièrement nouveaux. Ils assurent que dans les deux sexes la cholestérine augmente de proportion à mesure qu'on avance en âge. Cette influence ne commence néanmoins à se faire sentir que de quarante à cinquante ans.

La cholestérine se trouve encore en quantité plus considérable dans le sang, 1° sous l'influence de la diète accompagnée de consti-

pation, cas dans lequel il y a diminution de la sécrétion biliaire; 2° dans l'ictère avec rétention de la bile et décoloration des fèces. Dans ce dernier cas, il y a non-seulement concentration de la cholestérine, mais encore accumulation des acides gras et de la matière colorante de la bile dans le sang.

La cholestérine a dépassé dans plusieurs cas la proportion d'un demi-gramme pour 1000 grammes de sang.

Au reste, MM. Becquerel et Rodier rattachent leurs résultats à trois chefs principaux :

1° Résultats qui confirment ceux qu'on a précédemment obtenus;

2° Résultats qui infirment les résultats antérieurs;

3° Résultats nouveaux.

Résultats qui confirment ceux qu'on a précédemment obtenus. — 1° L'augmentation de la fibrine dans les phlegmasies, dont la pondération est due surtout à MM. Andral et Gavarret;

2° La diminution des globules dans la chlorose, l'état dit anémique, et sous l'influence d'une diète prolongée, fait constaté par M. Lecanu et confirmé par MM. Andral et Gavarret;

3° La diminution des globules sous l'influence des hémorragies et des saignées antérieures, résultat qui, signalé pour la première fois par MM. Prévost et Dumas, a été confirmé dans des analyses nombreuses par MM. Andral et Gavarret;

4° Le peu d'influence des saignées sur le chiffre de la fibrine;

5° La diminution de l'albumine dans la maladie de Bright, diminution qui, signalée par Gregory, Rostock et Christison, a été également confirmée par MM. Andral et Gavarret.

Résultats qui infirment les résultats antérieurs. — 1° Le chiffre $\frac{127}{1000}$ donné comme représentant la moyenne générale des globules dans l'état sain, lequel est trop bas, et n'est pas le même chez l'homme que chez la femme;

2° Le chiffre $\frac{3}{1000}$ représentant la fibrine, lequel est trop élevé;

3° L'augmentation des globules dans l'état pléthorique, augmentation qui, signalée par M. Lecanu, a été admise par MM. Andral et Gavarret;

4° Le chiffre des globules considéré comme étant conservé à l'état normal dans la plupart des maladies aiguës;

5° L'abaissement du chiffre de la fibrine considéré comme à peu près constant dans les fièvres graves.

Résultats nouveaux. — 1° Le procédé plus exact et plus complet pour l'analyse du sang;

2° La détermination de la densité du sang et de celle du sérum dans l'état de santé et dans l'état de maladie;

3° L'influence des deux sexes sur la composition du sang, influence qui est telle qu'elle s'oppose à ce qu'on donne une moyenne générale pour exprimer le chiffre des globules dans l'espèce humaine;

4° Le chiffre 141 exprimant le nombre moyen des globules chez l'homme dans l'état de santé, et celui de 127 le représentant chez la femme;

5° Le chiffre de la fibrine 2,2 inférieur, quant a la moyenne, à celui qui était généralement admis 3;

6° L'absence d'altérations de la composition chimique du sang dans l'état des pléthoriques et l'existence d'une pléthore véritable (augmentation de quantité de la masse du sang), quelle que soit la composition de ce liquide;

7° L'influence de la maladie sur la composition du sang, influence qui est telle que presqu'à son début elle diminue la proportion des globules, et cette diminution, continuant à se faire pendant tout son cours, finit souvent par être assez considérable et par produire l'état dit anémique;

8° Les lois des variations de l'albumine, obtenue pure et isolée; ces lois étant (a) la diminution de ce principe sous l'influence de la maladie; (b) la diminution plus considérable dans les phlegmasies, diminution qui est en rapport avec l'augmentation de la fibrine et qui est telle que l'addition de l'albumine diminuée et de la fibrine augmentée dans cette classe de maladies, égale l'addition de la fibrine et de l'albumine à l'état normal; il semblerait donc que dans les phlegmasies l'augmentation de la fibrine serait peut-être due à la transformation d'une même quantité d'albumine; (c) la diminution plus considérable et très-forte de l'albumine, non-seulement dans la maladie de Bright, mais encore dans certaines maladies du cœur avec hydropisie et les fièvres puerpérales graves;

9° L'excès absolu de fibrine dans beaucoup de cas de chlorose et de grossesse, sa diminution beaucoup moins constante qu'on ne l'avait pensé dans les pyrexies;

10° La séparation et la pondération des matières dites extractives et des sels libres dans l'état de santé et celui de maladie;

11° La séparation et la pondération de toutes les matières grasses, et en particulier les lois remarquables des variations de la cholestérine et des acides gras, principes essentiels de la bile;

12° La séparation et la pondération des sels solubles et insolubles, et en particulier du chlorure de sodium et du phosphate de chaux;

13° La séparation et la pondération du fer contenu dans le sang dans l'état de santé et dans celui de maladie.

404. — Changement de proportion de la fibrine du sang dans les maladies; par MM. Andral et Gavarret (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1045).

L'augmentation de la matière spontanément coagulable du sang, qui est connue sous le nom de *fibrine*, caractérise une grande classe de maladies que l'on nomme *phlegmasies*. Cette relation a été établie par MM. Andral et Gavarret, qui viennent de l'étendre à plusieurs cas intéressants; ils n'avaient pas eu lieu d'établir jusqu'ici la proportion de fibrine dans la *méningite aiguë* placée néanmoins parmi les phlegmasies.

Neuf saignées, pratiquées sur quatre malades différents, leur ont donné des quantités de fibrine représentées par les chiffres 3,4; 4,3; 5,0; 5,2; 5,3; 5,5; 6,0; 6,6; 7,0.

La première détermination appartient à un cas dans lequel l'état phlegmasique n'était pas encore franchement prononcé.

Le sang des ouvriers attachés à la fabrication du blanc de céruse, et atteints d'*épilepsie saturnine*, n'avait jusqu'ici présenté aucune variation dans la proportion de fibrine. Dans un cas MM. Andral et Gavarret ont vu la fibrine s'élever de 3 millièmes à 4. L'ouvrier se trouvait précisément atteint d'une phlegmasie qui portait sur la base du cerveau, et son état exigea bientôt qu'il fût transporté à Bicêtre.

Dans les affections hépatiques qui se développent sans fièvre et sans trouble général de la santé, la proportion de fibrine reste normale; il était curieux d'examiner la fibrine lorsqu'il y aurait une phlegmasie franche du parenchyme hépatique. Un cas de cette nature s'est présenté : deux premières saignées ont donné 6,0 de fibrine; une troisième saignée 5,0.

Plusieurs femmes, qui présentaient quelques mois après l'accouchement une phlogose légère de l'utérus et de ses annexes, ont donné des quantités de fibrine variables de 4 à 5. Si les symptômes

prenaient de l'intensité, la fibrine arrivait tout à coup de 6 à 7 millièmes.

Dans un cas de phlegmon de la fosse illiaque gauche, une première saignée donna 6 de fibrine, une deuxième 7 millièmes.

Dans une hémorragie cérébrale, suivie de paralysie, accompagnée d'escarres, on trouva 6 millièmes de fibrine. La même quantité fut encore constatée chez une femme atteinte d'érythème noueux. Enfin, cet accroissement de fibrine accompagne les phénomènes phlegmasiques au milieu de l'appauvrissement général de l'économie. Un jeune homme convalescent d'une fièvre typhoïde grave, devenu anémique, ayant été pris par une inflammation de la plèvre, eut la veine presque immédiatement ouverte, et fournit un peu plus de 5 millièmes de fibrine.

En opposition avec l'état qui se caractérise par l'accroissement de fibrine, se trouve un état pathologique dans lequel la fibrine tombe au-dessous de la normale. Cette diminution appartient essentiellement aux maladies dont le scorbut est le type à l'état chronique, et le typhus à l'état aigu.

Le pourpre hémorragique, d'après l'examen que viennent d'en faire MM. Andral et Gavarret, se range dans la seconde catégorie. Dans un cas bien caractérisé, l'analyse du sang a fourni : sérum 83, globules 121, fibrine 0,9 ; il restait pour l'eau 795.

Les auteurs de ce travail annoncent encore que leurs premières observations sur la fièvre typhoïde se trouvent pleinement confirmées par un examen nouveau : ils enregistrent les résultats obtenus dans quarante-deux cas.

Dans trois cas, le sang donna en fibrine.....	3,7
Dans quatorze cas, le sang donna en fibrine, de..	3,5 à 3,0
Dans sept cas, le sang donna en fibrine, de.....	3,0 à 2,5
Dans neuf cas, le sang donna en fibrine, de.....	2,5 à 2,0
Dans huit cas, le sang donna en fibrine, de.....	1,9 à 1,2

Par conséquent, sur ces quarante cas, on en trouve trois seulement dans lesquels la fibrine s'élève très-légèrement au-dessus de la limite supérieure de l'état physiologique ; vingt et un dans lesquels elle se maintient dans la limite de cet état, et seize enfin dans lesquels elle s'abaisse au-dessous. Si, dans ces quarante cas, on n'a pas trouvé moins de 1,2 en fibrine, c'est vraisemblablement parce qu'on s'est abstenu de tirer du sang aux malades chez les-

quels les symptômes d'adynamie étaient très-prononcés. Du reste, l'analyse de ces observations prouve que, dans ces quarante cas, il y a toujours eu un rapport exact entre l'abaissement du chiffre de la fibrine et le signe de l'adynamie.

405. — Recherches chimiques sur le jaune d'œuf; par M. Gobley (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 766 et 998).

M. Gobley se croit autorisé à conclure que le jaune d'œuf renferme, outre l'eau, une matière albumineuse ou vitelline, de l'oléine, de la margarine.

Lorsqu'on traite le jaune d'œuf, privé de la majeure partie de l'eau qu'il renferme, par l'éther ou l'alcool bouillant, on obtient, par l'évaporation du liquide, 1° une huile fixe, qui est connue sous le nom d'*huile d'œuf;* 2° une substance de consistance molle et visqueuse, que M. Gobley désigne sous le nom de *matière visqueuse.* C'est dans cette dernière que se trouvent les acides oléique, margarique et phosphoglycérique.

La matière visqueuse est sans action sur le tournesol; elle laisse, par la calcination, un charbon acide, qui ne peut être incinéré à cause de l'acide phosphorique qui le recouvre; elle se divise dans l'eau, et forme, avec ce liquide, une espèce d'émulsion, qui ne devient pas acide par une ébullition prolongée. Elle est soluble dans l'éther, se dissout dans l'alcool à 88 degrés centésimaux bouillant, d'où elle se précipite, en grande partie, par le refroidissement. Elle est essentiellement formée par les acides oléique, margarique et phosphoglycérique, lesquels sont combinés avec l'ammoniaque, et forment un véritable savon; ce savon est comme enveloppé par une matière organique azotée, qui en dissimule la nature. C'est bien avec l'ammoniaque que les acides dont nous venons de parler sont combinés; car la matière visqueuse, triturée avec de l'eau de potasse, laisse dégager des quantités très-sensibles d'ammoniaque; de plus, 4 grammes de cette substance, séchée à 120 degrés, laissent à peine, par la calcination, $0^{gr},40$ de résidu, lequel ne renferme pas de traces sensibles de potasse ou de soude.

On sépare les acides *oléique* et *margarique* de la matière visqueuse en la décomposant par les acides minéraux étendus. Pour cela, on agite dans un flacon de la matière visqueuse avec de l'acide chlorhydrique affaibli, et on chauffe au bain-marie. Il se forme trois couches,

une supérieure, huileuse ; une inférieure, aqueuse et à peine colorée; une intermédiaire, très-mince et formée de petites pellicules de couleur grisâtre.

La couche huileuse peut être séparée au moyen de l'éther, et les pellicules grises en les recevant sur un filtre.

La matière grasse est formée d'acide oléique, d'acide margarique et d'une petite quantité d'huile d'œuf, qui était restée interposée dans la matière visqueuse, et dont les acides gras peuvent être séparés au moyen de l'alcool bouillant.

Les acides gras ont été purifiés à la manière ordinaire ; l'acide margarique n'a pu être obtenu fusible au delà de 58°,5 ; mais, traité par le procédé de Gusserow, il fondait à 60 degrés, et présentait une composition semblable à celle trouvée par M. Varrentrapp pour cet acide purifié par le même procédé ; l'acide oléique a présenté toutes les propriétés et la composition que M. Chevreul attribue à ce corps.

La matière grise est formée par les débris du réseau, qui sert comme de lien à la matière visqueuse ; elle contient de l'azote et du soufre, se dissout dans l'acide hydrochlorique, en le colorant en bleu ou en violet, et paraît être différente de la vitelline.

La liqueur ne renferme pas d'acide phosphorique, mais contient un *corps phosphoré*, que l'on peut séparer au moyen de l'acétate neutre de plomb ; le précipité qui se forme, dans cette circonstance, est une combinaison de la substance phosphorée avec l'oxyde de plomb. On peut encore obtenir ce composé en traitant à chaud la matière visqueuse par de l'eau de potasse, décomposant par l'acide acétique, filtrant pour séparer les acides gras et la matière azotée, puis ajoutant à la liqueur de l'acétate neutre de plomb.

Pour obtenir l'acide phosphoré, il faut laver le précipité plombique et le décomposer par l'hydrogène sulfuré ; la liqueur filtrée renferme toujours, outre le corps phosphoré, une petite quantité de phosphate acide de chaux, qui provient du phosphate calcique que contient la matière visqueuse. On sépare les deux substances au moyen de l'eau de chaux, que l'on ajoute jusqu'à ce que la saturation soit complète. Le phosphate de chaux étant séparé par la filtration, on obtient un liquide qui contient seulement l'acide phosphoré combiné avec l'oxyde de calcium.

On peut, à l'aide de l'acide oxalique, séparer la chaux et obtenir l'acide phosphoré en évaporant la liqueur. Elle peut être concentrée

jusqu'à un certain degré, au delà duquel elle contient de l'acide phosphorique, qui provient de la décomposition de la matière phosphorée. En concentrant le liquide dans le vide sur de la chaux, on se procure l'acide sous la forme d'un liquide épais, visqueux, incristallisable, d'une saveur fort acide, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il ne contient pas d'acide phosphorique, et laisse un charbon acide par la calcination. Il a beaucoup d'analogie avec l'acide phosphovinique; comme lui, étendu de plusieurs fois son volume d'eau, il résiste à une ébullition prolongée sans éprouver de décomposition, et se décompose s'il est à son maximum de concentration. Il ne contient pas d'azote. Cet acide n'a pas été analysé directement; sa composition a été déduite de sa combinaison avec la chaux.

Le *sel de chaux* s'obtient en évaporant la liqueur qui le tient en dissolution. Il est du petit nombre des sels qui sont plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau bouillante; aussi la liqueur, en s'évaporant, se recouvre-t-elle de sel de chaux. Ainsi séparé du liquide bouillant, il est sous la forme de lames micacées du plus beau blanc. Il n'a pas d'odeur; sa saveur est légèrement âcre; une température de 150 degrés ne le décompose pas. Lorsqu'on le calcine, il noircit, et, si l'on continue l'action du feu en favorisant la décomposition par l'acide nitrique, on obtient un résidu blanc de phosphate de chaux. L'alcool ne le dissout pas, il le précipite, au contraire, de sa dissolution aqueuse.

La composition de ce sel est très-remarquable. La concordance des nombres donnés, et par le dosage du carbone et de l'hydrogène, à l'aide du chromate de plomb, et par la capacité de saturation du sel de chaux, contrôlée par la conversion du phosphate de chaux provenant de la calcination du sel en phosphate de chaux des os, permet de considérer l'acide phosphoré uni à la chaux comme renfermant les éléments de la glycérine et de l'acide phosphorique. Le dédoublement de cet acide en glycérine et en acide phosphorique par la chaux, ne laisse aucun doute à cet égard.

Enfin les nombres des analyses se sont trouvés conformes à ceux du phosphoglycérate de chaux préparé artificiellement par M. Pelouze.

M. Gobley conclut de ces expériences que le jaune d'œuf renferme, outre l'eau, une matière albumineuse ou vitelline; de l'oléine, de la margarine, de la cholestérine, des sels, deux ma-

tières colorantes, de l'extrait de viande, des traces d'acide lactique, des traces de fer.

La quantité d'eau a été déterminée en chauffant le jaune d'œuf au bain-marie, jusqu'à ce qu'il cesse de perdre de son poids. Avant de le soumettre à cette opération, il faut le priver entièrement de l'albumine qui l'entoure. Le procédé est fort simple : il consiste à mettre le jaune d'œuf sur un linge, et à l'y faire glisser jusqu'à ce qu'il cesse de mouiller.

La matière albumineuse ou vitelline a beaucoup d'analogie avec l'albumine, dont elle diffère surtout par sa composition. Elle a été obtenue tout à fait exempte de matière grasse, en traitant, par l'alcool bouillant, le jaune d'œuf privé d'albumine, et séché à l'air sur des assiettes. Les traitements alcooliques avaient été continués jusqu'à l'entière décoloration de la vitelline. Le jaune d'œuf en fournit, en moyenne, 16,557 pour 100.

Le jaune d'œuf n'est pas une émulsion ordinaire, c'est-à-dire un liquide dans lequel une matière grasse fixe se trouve en suspension dans l'eau à la faveur seule d'une matière albumineuse, ainsi qu'on le croit généralement. L'émulsion ordinaire peut être étendue d'eau sans qu'il résulte de partage entre ses éléments, tandis qu'il y a séparation lorsqu'on ajoute au jaune d'œuf une grande quantité de ce liquide. Parmi les propriétés du jaune d'œuf, une des plus remarquables qu'il possède est celle de se dissoudre dans les acides végétaux étendus ; la liqueur conserve seulement une légère opalinité.

L'huile d'œuf est formée, en grande partie, par de l'oléine et de la margarine ; mais elle renferme encore de la cholestérine et de la matière colorante ; elle ne contient ni soufre, ni phosphore, comme on le croit généralement. Peu de temps après sa préparation, elle laisse déposer une matière solide, dont la quantité est d'autant plus considérable, que la température de l'atmosphère est plus basse. Le dépôt que l'on a considéré jusqu'à présent comme formé de stéarine, unie à une petite quantité d'oléine, est réellement composé de margarine, d'oléine, de cholestérine et de matière colorante. Pour dissocier les éléments qui la composent, il faut traiter à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant à 88 degrés centésimaux, qui enlève la cholestérine et la matière colorante, ainsi qu'une petite quantité d'oléine. L'huile décolorée est formée d'oléine et de margarine. En effet, par la saponification à l'aide de la potasse, elle fournit de la glycérine et des acides oléique et margarique, qui présentent toutes

les propriétés et la composition que M. Chevreul assigne à ces corps.

Le papier de curcuma et le papier rouge de tournesol ne changent pas de couleur lorsqu'on les met en contact avec le jaune d'œuf; le papier bleu semble prendre, au contraire, une légère teinte rosée. Le jaune d'œuf serait donc neutre ou très-légèrement acide. Quoi qu'il en soit, il est certain qu'en le faisant bouillir dans l'eau, on obtient une liqueur acide, qui le devient davantage lorsque, réduite à un petit volume, elle est additionnée d'alcool absolu. Le précipité que détermine ce dernier est formé de phosphates terreux et de matière animale, ce qui semble prouver que l'acidité de la liqueur était masquée par les phosphates. Le liquide filtré contient une certaine quantité de cette substance indéfinie à laquelle M. Berzelius a donné le nom d'extrait de viande, et cède à l'éther, après avoir été évaporé, un acide qui présente les propriétés de l'acide lactique.

La composition du liquide qu'on obtient en traitant le jaune d'œuf est très-remarquable, car on y rencontre tous les principes que les chimistes ont trouvés dans le suc gastrique : acide lactique, chlorure de sodium, chlorure de potassium, chlorhydrate d'ammoniaque, sulfate de potasse, phosphate de chaux, phosphate de magnésie et matière animale.

Pour obtenir les *sels* du jaune d'œuf, il faut d'abord traiter celui-ci par l'eau bouillante; on enlève, par ce moyen, les sels solubles et une partie des phosphates terreux. On traite ensuite le résidu de la première opération par de l'eau acidulée au moyen de l'acide acétique, qui donne, par l'évaporation et la calcination, des phosphates de chaux et de magnésie. En traitant par l'ammoniaque les sels obtenus, on dissout du chlorure de sodium, du chlorure de potassium, et du sulfate de potasse; on laisse des phosphates de chaux et de magnésie.

100 parties de jaune d'œuf donnent, en moyenne : chlorure de sodium et de potassium, $0^{gr},268$; sulfate de potasse, $0^{gr},009$; phosphates de chaux et de magnésie, $0^{gr},402$. Un des éléments du jaune d'œuf n'a pas été privé encore de tous les phosphates qu'il contient, c'est la vitelline, qui ne les cède ni à l'eau, ni à l'acide acétique. Pour apprécier ce qu'elle en retenait, le résidu des deux opérations précédentes a été épuisé par l'éther et par l'alcool bouillant; $0^{gr},934$ de cette substance ont donné $0^{gr},035$ de phosphate par la calcination, ce qui fait que le jaune d'œuf contient plus de 1 pour 100 de phos-

phate terreux. Le jaune d'œuf contient aussi du chlorhydrate d'ammoniaque.

La matière colorante du jaune d'œuf paraît composée de deux principes, l'un jaune, l'autre rouge : M. Gobley n'a pu les séparer d'une manière exacte ; il lui a semblé que la matière rouge était plus soluble dans l'alcool que la matière jaune. La première contient du fer.

406. — Constitution du lait des carnivores; par M. Dumas (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 707).

Les expériences faites jusqu'ici sur le lait des carnivores ne fournissent aucune donnée particulière sur la constitution de ses différents principes : il était cependant curieux de savoir si le sucre de lait s'y trouve au même titre et dans les mêmes proportions que dans le lait des herbivores. Les expériences de M. Dumas ont eu pour objet de porter quelque lumière sur cette question et d'apprécier surtout les influences du régime.

Les méthodes d'analyse ont été à peu près les mêmes pour les divers échantillons. Toutefois, M. Dumas a reconnu que si l'on effectue l'évaporation du lait au bain-marie, et à l'air libre, on détermine toujours la coloration des matières extractives ; l'évaporation doit donc être effectuée à froid au-dessus de l'acide sulfurique et dans le vide de la machine pneumatique.

Le lait desséché est traité par l'éther bouillant jusqu'à épuisement de matière grasse ; la solution éthérée, évaporée dans une capsule tarée et *dorée sur ses bords*, pour prévenir le grimpement de la matière grasse, fournit la proportion de beurre.

Le résidu repris par l'eau bouillante, aiguisé de quelques gouttes d'acide acétique, lui abandonne la matière extractive, le sucre, lorsqu'il y en a, et les sels ou une partie des sels ; la proportion de ces divers éléments peut être déterminée en évaporant à sec la dissolution aqueuse.

Lorsque le sucre de lait est abondant, il cristallise au sein de la matière gommeuse soluble dans l'eau, et on peut l'en retirer par compression entre des doubles de papier joseph, puis en l'humectant d'eau.

Lorsque la proportion en est faible, on l'isole mieux en traitant l'extrait gommeux par une petite quantité d'alcool froid et en reprenant le résidu par l'eau pour le faire cristalliser après avoir séparé

les phosphates calcaires ; néanmoins, en opérant ainsi, l'alcool dissout toujours un peu de sucre.

Le résidu du traitement par l'éther et par l'eau acidulée est du caséum, qui contient souvent encore une certaine quantité de sels insolubles.

Lorsqu'on n'avait en vue que de constater la présence ou l'absence du sucre de lait, on s'est borné à coaguler le lait bouillant par quelques gouttes d'acide acétique et à chercher le sucre dans la liqueur filtrée et évaporée presque à sec ; l'extrait qui reste longtemps gommeux finit, dans plusieurs cas, par fournir des cristaux ; il convient d'effectuer cette évaporation à froid dans le vide sec.

Voici le tableau des analyses du lait de plusieurs chiennes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Eau	69,8	77,14	74,74	81,10	75,90	73,4
Beurre	12,4	7,32	5,15	3,09	6,84	7,9
Matière extractive	2,5	3,39	....	....	....	...
Caséum	13,6	11,15	....	11,39	12,17	14,5
Sels solubles	0,7	0,45	....	....	....	...
Sels insolubles	0,7	0,57	....	....	....	...
Matières extractives / Sels	...	....	4,13	4,40	5,04	4,2
Caséum / Sels	...	....	15,85	....	....	...

Les échantillons nos 1 et 2 n'ont pas fourni de sucre ; le n° 2 avait été recueilli après un régime de viande de cheval continué pendant quinze jours.

Le lait de cette chienne, comme celui des suivantes, jouit d'une propriété remarquable. Il se prend en bouillie épaisse lorsqu'on le chauffe, mais il perd cette propriété lorsqu'on l'étend d'eau.

N° 3. Lait d'une seconde chienne nourrie pendant quinze jours avec de la viande de cheval.

Les échantillons 4 et 5 ont été recueillis sur la même chienne nourrie pendant quinze jours au pain arrosé de bouillon. La matière extractive a fourni des cristaux qui, convenablement purifiés, offraient tous les caractères du sucre de lait. M. Dumas en a recueilli assez pour en constater la nature.

Le lait n° 6 était celui d'une chienne de forte taille recevant du

pain dans son alimentation. Ce lait contenait des quantités notables de sucre de lait.

M. Dumas a essayé de retrouver l'acide butyrique dans le beurre provenant du lait fourni par une chienne après une alimentation à la viande. Il n'a pu en découvrir la moindre trace.

Ces expériences et quelques autres montrent que la proportion de caséum diminue lorsqu'on fait succéder l'alimentation au pain à l'alimentation à la viande. Le sucre de lait qui n'avait pu être mis en évidence lorsque la chienne ne recevait pas de fécule au nombre de ses aliments, apparaît au contraire nettement lorsque le principe amylacé prédomine dans l'alimentation.

M. Dumas établit en outre d'une manière incontestable que le caséum du lait de chienne possède la même composition que le caséum du lait des herbivores; bien que le lait de chienne s'épaississe spontanément par la chaleur, tandis que le lait de vache exige le concours d'un acide.

Enfin, il met en évidence l'existence d'une membrane caséeuse autour des globules butyreux.

En effet, si l'on agite le lait avec de l'éther pur, les deux liquides, mêlés d'abord, se séparent par le repos, et le lait conserve son aspect, tandis que l'éther n'offre rien de bien notable en dissolution.

Si au contraire on ajoute de l'acide acétique au lait, et qu'on le fasse bouillir, il suffit de l'agiter ensuite avec de l'éther, pour lui enlever tout le beurre. Dans ce cas, le lait qui se sépare n'est plus opalescent.

En outre, si l'on dissout du sel marin à saturatiou dans le lait, la filtration de ce liquide donne un sérum parfaitement limpide contenant tout le caséum soluble, le sucre de lait et des sels. Les globules du lait restent tous sur le filtre. Or, malgré des lavages prolongés à l'eau salée, M. Dumas a toujours retrouvé une matière caséuse associée au beurre de ces globules, et conséquemment insoluble dans l'eau salée.

Des tentatives faites pour traire des truies sont demeurées stériles; la sécrétion du lait n'a pu être déterminée par la compression des mamelles ou même par la succion opérée à l'aide de ventouses : on amène du sang sans arriver à extraire du lait.

407. — Sur la composition de la cire des abeilles ; par MM. Dumas et Milne Edwards (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, p. 400).

Nous transcrivons l'article même dans lequel MM. Dumas et Milne Edwards exposent l'objet de leurs recherches et les résultats qu'ils ont obtenus.

« La production de la cire par les abeilles a, depuis longtemps, fixé l'attention des entomologistes, et a été l'objet de recherches nombreuses. L'abondance avec laquelle on rencontre une substance cireuse dans les plantes sur lesquelles les abeilles vont butiner chaque jour, a dû porter les observateurs à penser que la nature n'avait pas chargé ces insectes industrieux du soin de former eux-mêmes les matériaux propres à la construction de leurs gâteaux, mais qu'elle leur avait enseigné seulement à recueillir ces matières et à les mettre en œuvre. C'est là, en effet, l'opinion à laquelle se sont arrêtés Swammerdam, Maraldi et Réaumur. Ils pensaient que le pollen des fleurs, rassemblé en pelotes dans les corbeilles de l'abeille était, pour ainsi dire, de la cire brute, et que, pour l'élaborer, l'ouvrière n'avait plus qu'à le pétrir avec quelque liquide fourni par ses propres organes, la salive, par exemple. Mais les recherches de Hunter nous ont appris que dans la production de la cire, l'insecte ne joue pas un rôle si simple ; car ce grand anatomiste a constaté que cette matière suinte des parois d'un certain nombre de poches glandulaires situées dans l'abdomen, et s'y amasse sous la forme de lamelles. Ce premier résultat fut bientôt confirmé par Huber, mais il ne suffisait pas à ce profond et habile observateur. Poussé par l'esprit d'investigation dont il a donné aux entomologistes un si bel exemple, Huber a cherché si la cire sécrétée de la sorte par les abeilles préexistait dans leurs aliments et ne faisait que traverser leur corps pour aller s'accumuler dans les poches cirières de leur abdomen, ou bien si elle était créée par ces insectes et formée aux dépens des matières sucrées que ceux-ci vont puiser dans la corolle des fleurs. Dans la vue de résoudre cette question, il enferma des abeilles dans une ruche sans issue, et ne leur fournit pour toute nourriture que du miel ou du sucre ; les ouvrières captives continuèrent néanmoins à construire des gâteaux, et il en conclut que les abeilles ont la faculté de transformer le sucre en cire.

« Ce résultat, d'une grande importance pour l'entomologie, inté-

resse non moins vivement la physiologie générale, car il se lie d'une manière intime à une des questions les plus élevées de cette science : la théorie de la nutrition des animaux. Aussi a-t-on dû en tenir compte dans une discussion récente, et les observations de M. Grundlach qui, dernièrement, a répété les expériences de Huber, mais qui a oublié d'indiquer le nom de son respectable guide, ont été citées par M. Liebig comme fournissant un des arguments les plus forts en faveur de l'opinion qu'il soutient. Mais les conclusions que le célèbre entomologiste de Genève, et son émule de Cassel, avaient tirées de leurs expériences, n'étaient pas à l'abri de la critique ; la plupart des chimistes ne les avaient enregistrées qu'avec réserve, et il devenait surtout difficile d'y avoir une confiance entière depuis que l'on avait vu que tous les aliments reconnus par la pratique comme étant favorables à l'engraissement des bestiaux, renfermaient des quantités de matières grasses suffisantes, pour expliquer leur efficacité, sans attribuer à l'animal qui s'en nourrit la faculté de produire de la graisse. Effectivement, pour légitimer les conclusions de Huber, il aurait fallu constater la quantité de graisse préexistante dans le corps des abeilles soumises au régime saccharin, la comparer à celle de la cire produite et examiner ensuite si, durant le cours de l'expérience, les animaux n'avaient pas maigri ; car on sait que les sécrétions, en général, continuent pendant un certain temps, lors même que toute alimentation est interrompue, et s'effectuent, dans ce cas, aux dépens des matières préexistantes dans l'économie ; la graisse déposée dans les diverses parties du corps est alors absorbée, et paraît être employée comme le sont les aliments dans les conditions ordinaires. Or, ni Huber, ni M. Grundlach, n'avaient tenu compte de ces circonstances, et, par conséquent, on devait se demander si, dans les expériences de ces deux entomologistes, la cire sécrétée était bien réellement créée aux dépens du sucre dont leurs abeilles se nourrissaient, ou bien si elle n'avait pas été recueillie préalablement sur les plantes et tenue en réserve dans l'intérieur du corps de ces insectes, ainsi que cela paraît avoir lieu pour la graisse qui s'accumule en si grande quantité autour des viscères de la plupart des larves, et qui disparaît ensuite dans la période d'abstinence pendant laquelle s'achève la métamorphose complète.

« Dans l'espoir de lever ces difficultés, nous nous sommes réunis pour répéter la célèbre expérience de Huber, en la complétant autant que possible à l'aide de l'analyse chimique dont cet observateur avait

négligé le secours, et en nous préservant ainsi des causes d'erreurs que nous venons d'indiquer.

« Après diverses tentatives infructueuses, nous sommes parvenus à faire travailler nos abeilles retenues captives et soumises à un régime déterminé.

« Notre première expérience fut défavorable à l'opinion de Huber. Un essaim, logé dans une ruche neuve, fut placé dans un cabinet dont la fenêtre était garnie de toile métallique, et les abeilles furent nourries avec de la cassonade de sucre à discrétion. Après quelques jours de captivité, les ouvrières commencèrent à travailler et firent deux petits gâteaux; mais leur activité ne fut que de courte durée, et il parut bientôt qu'il leur était impossible de continuer la production de la cire, bien qu'elles n'en eussent fourni qu'une quantité très-limitée. En effet, les deux gâteaux ne pesaient que $4^{gr},284$, et n'ont donné que $3^{gr},5$ de cire pure. Or, les abeilles qui avaient concouru à leur production, étaient au nombre de cinq mille six cent quinze. Chaque ouvrière n'avait donc fourni, terme moyen, qu'environ $\frac{1}{2}$ milligramme de cire, et l'analyse d'un certain nombre d'insectes, faite avant le commencement de l'expérience, nous avait appris que le corps de chacun d'eux devait contenir environ 2 milligrammes de matières grasses toutes formées.

« Ainsi, sous le régime du sucre, nos abeilles ne donnèrent que des quantités de cire fort restreintes, et des causes d'erreurs inévitables dans des recherches de ce genre, étant plus considérables que les effets que nous aurions eu à mesurer, il nous a paru inutile d'examiner si la matière grasse obtenue avait été produite ou non durant le cours de cette expérience; nous avons préféré la recommencer, en nous plaçant dans des conditions de régime plus favorable, c'est-à-dire en nourrissant les abeilles avec du miel, et en tenant compte, bien entendu, de la quantité de cire contenue dans cette substance alimentaire,

« Quatre essaims furent placés dans des ruches vitrées, en communication avec autant de caisses disposées de façon à rendre facile l'introduction du miel et de l'eau destinés à la nourriture de nos abeilles. Trois de ces essaims n'ont fourni aucune parcelle de cire, bien que le régime auquel on les soumettait parût leur procurer une alimentation suffisante; mais la quatrième ruche nous donna des résultats différents.

« L'essaim, sujet de cette expérience, avait construit plusieurs gâ-

teaux dans son ancienne ruche, mais était très-faible, ne se composant que de deux mille cinq cents ouvrières. Le 7 juillet, nous les séquestrâmes, après avoir prélevé cent dix-sept individus provenant de cette ruche et destinés à l'analyse, afin de nous éclairer sur la quantité de matière grasse déjà existante dans le corps de ces insectes.

« Nous obtînmes ainsi $0^{gr},208$ de matière grasse. Chaque abeille nous fournit donc, terme moyen, $0^{gr},0018$ de matière grasse; et en appliquant cette donnée à l'évaluation de ces mêmes matières, existantes dans le corps des dix-sept cent quatre-vingt-huit ouvrières restantes, on voit que la quantité totale de matières grasses que possédait notre essaim captif ne devait guère s'élever au-dessus de $3^{gr},218$.

« Le miel destiné à l'alimentation de nos abeilles fut également analysé et nous fournit en poids $\frac{8}{10000}$ de matière cireuse. Pendant les dix premiers jours de l'expérience nous introduisîmes dans notre ruche $411^{gr},779$ de cette substance alimentaire, et, par conséquent, nous donnâmes à nos ouvrières $0^{gr},329$ de matières grasses mêlées à des principes sucrés.

« Peu de temps après leur réclusion, les abeilles commencèrent à travailler, et, le 18 juillet, c'est-à-dire le onzième jour de l'expérience, nous retirâmes de la ruche trois gâteaux dont le poids brut s'éleva à 17 grammes environ, et dont toutes les cellules renfermaient des œufs ou des larves. Les jours suivants nos abeilles donnèrent des signes d'une grande agitation, changèrent souvent de place et ne commencèrent aucune construction nouvelle; mais cette interruption dans leurs travaux ne paraissait pas dépendre du manque de matériaux pour leur bâtisse, car il tomba de l'abdomen de nos ouvrières un nombre considérable de lamelles de cire que nous eûmes soin de ramasser et de réunir aux gâteaux précédemment obtenus.

« L'expérience fut continuée jusqu'au 8 août, et durant cette seconde période, nos abeilles en consommèrent $423^{gr},1\ 0$; un grand nombre périrent, et, à la fin, cessèrent de se mettre en groupes, chose qu'elles font toujours quand elles veulent construire des gâteaux.

« Pour déterminer la quantité réelle de matières cireuses contenues, tant dans les gâteaux que dans le corps des larves, et dans les lamelles répandues sur le fond de la ruche, on dessécha d'abord les larves au bain-marie, puis on traita le tout, à trois reprises différentes, par l'eau bouillante, afin de dissoudre la matière sucrée et quel-

ques autres substances étrangères. La masse ainsi purifiée fut soumise à l'action de l'alcool froid, qui laissa par évaporation au bain-marie un résidu pesant 0gr,064, et paraissant être identique avec la matière grasse extraite précédemment des abeilles. Enfin le résidu qui avait résisté à l'action de l'alcool, fut traité par l'huile de naphte bouillante, et ce liquide, évaporé d'abord au bain-marie, et ensuite au bain d'huile à 140 degrés centigrades, laissa 11gr,451 de cire pure.

« Le poids total de cire fourni par nos abeilles, était donc de 11gr,515, ce qui, divisé par le nombre des ouvrières donne, terme moyen, pour le produit de chaque individu, 0gr,0064. Cette quantité est, comme on le voit, bien supérieure à celle des matières grasses préexistantes dans l'économie de nos insectes au début de l'expérience, ou introduites dans leur corps avec le miel dont nous les avions nourris; mais pour rendre nos résultats plus nets, il fallait chercher encore la quantité de graisse qui pouvait rester dans l'intérieur de nos ouvrières après qu'elles avaient fourni la cire dont il vient d'être question. Quelques jours après la cessation des travaux nous retirâmes donc de la ruche cent abeilles neutres, afin d'en faire l'analyse. Loin d'avoir souffert du régime auquel nous les avions soumises, elles étaient en très-bon état et semblaient avoir engraissé, car elles pesaient 13gr,418; ce qui fait pour chaque individu 0gr,1277, tandis qu'avant l'expérience le poids de chaque abeille n'était, terme moyen, que de 0gr,087. Il était facile d'apercevoir la cire accumulée dans les poches sous-abdominales, et les huit plaques que nous en retirâmes chez un individu pesèrent 0gr,0015. Enfin, le corps de ces abeilles, après avoir été desséché au bain-marie, fut traité de la même manière que dans la première analyse, et l'on en obtint 0gr,442 de matière grasse, ce qui revient à 0gr,0042 par individu.

« En terminant l'expérience, le 8 août nous fîmes de nouveau l'analyse des abeilles. On opéra sur cinq cent quatre individus, dont le poids moyen était de 0gr,106 par individu, et l'on trouva que chacun renfermait encore, terme moyen, 0gr,004 de matières grasses; ces insectes avaient donc un peu maigri pendant la seconde période de leur réclusion, mais cela s'explique facilement par la grande agitation à laquelle ils étaient alors en proie. Cependant ils renfermaient encore plus de deux fois autant de matières grasses qu'au commencement de l'expérience.

« En rapprochant les chiffres que nous venons d'indiquer, on voit

que la quantité de matières grasses préexistantes dans l'économie, au commencement de l'expérience, est tout à fait insuffisante pour expliquer la production de cire que nous venons de constater. »

En effet :

La matière grasse préexistante dans le corps de chaque abeille a été évaluée à	$0^{gr},0018$
Celle fournie à chaque ouvrière, durant tout le cours de l'expérience, ne dépassait pas.....	$0^{gr},00038$
La quantité totale de matières grasses, dont l'origine pouvait remonter à l'alimentation, n'était donc pas pour chaque abeille	$0^{gr},0022$
Or, pendant le cours de l'expérience chaque ouvrière a produit de la cire dans la proportion de	$0^{gr},0064$
Et, après avoir fourni cette sécrétion abondante, chaque abeille contenait, dans l'intérieur de son corps, tant en cire qu'en graisse ordinaire.....	$0^{gr},0042$
Total.....	$0^{gr},0106$

« Lorsque la saison nous le permettra, nous nous proposons de répéter cette expérience sur une plus grande échelle ; mais les faits que nous venons d'exposer nous semblent montrer clairement que, sous l'influence d'une alimentation formée de miel pur, les abeilles *produisent* réellement de la cire.

« La production de la cire constitue donc une véritable sécrétion animale ; et, à cet égard, l'opinion des anciens naturalistes et de quelques chimistes modernes, au nombre desquels l'un de nous avait cru devoir se ranger, doit être rejetée. La belle observation de Huber, sur la conversion du sucre en cire, se trouve au contraire confirmée, et nous nous estimons heureux d'avoir été les premiers à faire disparaître les doutes qui nous empêchèrent d'adopter les résultats de cet habile expérimentateur, et les conséquences qui en découlent. Au moment où la chimie pénètre de plus en plus dans le domaine de la physiologie, toutes les opinions doivent être soumises à l'épreuve de la balance, qui saura démêler la vérité de l'erreur, et qui nous apprendra dans quel cas il y a simple passage de matières alimentaires dans les humeurs, et dans quel cas ces produits, au contraire, se modifient ou se transforment sous l'influence de l'organisme.

« Il est très-probable que certaines matières grasses d'une nature

spéciale, telles que la cholestérine, prennent naissance dans des actions analogues à celles qui déterminent la formation de la cire ; mais cette question ne peut être décidée que par l'expérience. »

408. — Sur la désinfection des matières fécales; par M. Siret (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1029). — **Emploi des cendres de houille comme moyen de désinfection pour les fosses d'aisances;** par M. Pagnon Vuatrin (*ibid.*, t. XX, p. 1186). — **Sur la désinfection des matières fécales par le sulfate de fer, et leur emploi comme engrais liquide;** par M. Schattenmann (*ibid.*, t. XX, p. 1670).

M. Siret propose de faire succéder l'action de la chaux vive en poudre à celle du sulfate de fer employé pour désinfecter les matières fécales. Cette addition aurait pour but d'agir sur les matières gélatineuses et albuminoïdes, qui occasionneraient plus tard une fermentation particulière accompagnée d'exhalaisons fâcheuses.

M. Schattenmann repousse l'emploi de la chaux, qui déplacerait l'ammoniaque de sa combinaison avec l'acide sulfurique ; il assure que 2 ou 3 kilogrammes de sulfate de fer suffisent pour saturer complétement 100 litres de matière fécale ; le sulfate de fer se dissout facilement dans son poids d'eau ; il faut verser la solution par l'ouverture qui sert à vider la fosse et agiter la masse.

M. Pagnon Vuatrin ne fournit aucun détail sur l'emploi des cendres de houille.

409. — Emploi de l'oxyde de carbone comme moyen de désinfection et de conservation des substances organiques ; par MM. Lemasson et Dupré (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1212).

Les auteurs n'ont donné jusqu'ici que le titre de leur travail ; nous y reviendrons lorsqu'ils l'auront publié avec les développements nécessaires.

410. — Conservation des animaux ; par M. Goadby (*Institut*, 1845, n° 588, p. 127).

Voici les formules des dissolutions employées pour la conservation des substances animales.

I.

Sel marin.....	120 grammes.
Alun.....	60
Sublimé corrosif..	0,13
Eau	1 litre.

II.

Sel marin.....	120 grammes.
Alun.....	60
Sublimé corrosif..	0,26
Eau	2 litres.

III.

Sel marin.....	250 grammes.
Sublimé corrosif..	0,13
Eau	1 litre.

IV.

Sel marin.....	250 grammes.
Acide arsénieux..	1,3
Eau bouillante...	1 litre.

V.

Sel marin.....	250 grammes.
Acide arsénieux..	1,3
Sublimé corrosif..	0,13
Eau bouillante...	1 litre.

La formule n° 1 est la solution ordinaire ; la formule n° 2 s'emploie lorsqu'il y a tendance à la moisissure ; et la formule n° 3 s'emploie lorsque les animaux renferment du carbonate de chaux.

411. — Conservation des objets d'histoire naturelle ; par M. Gannal (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 579).

On dispose les objets à conserver dans une caisse appropriée, que M. Gannal décrit avec beaucoup de soin ; on en élève la température de manière à ne pas dépasser 70 degrés, puis on y fait arriver des vapeurs d'essence de térébenthine.

412. — De la digestion des matières féculentes et sucrées et du rôle que jouent ces substances dans la nutrition ; par MM. Bouchardat et Sandras (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 143, 303, 1026). — **Des fonctions du pancréas et de son influence dans la digestion des féculents ;** par les mêmes (*ibid.*, t. XX, p. 1085). — **Sur la digestion des substances sucrées et amylacées ;** par M. Mialhe (*ibid.*, t. XX, p. 247, 367, 954, 1485). — **Action de la salive pure sur l'amidon ;** par M. Lassaigne (*ibid.*, t. XX, p. 1347). — **Action du tissu pancréatique du cheval sur l'amidon ;** par le même (*ibid.*, t. XX, p. 1350 et 1640). — **Absorption de la salive par le bol alimentaire ;** par le même (*ibid.*, t. XXI, p. 362). — **Sur les phénomènes chimiques de la digestion ;** par MM. Bernard et Barreswil (*ibid.*, t. XXI, p. 88). — **Étude comparative de la salive parotidienne et de la salive mixte du cheval ;** par M. Magendie (*ibid.*, t. XXI, p. 902).

Les différents travaux réunis dans cet article se rattachent tous aux phénomènes chimiques de la digestion. Les recherches des chimistes qui y ont pris part se sont trouvées souvent si rapprochées les unes des autres qu'il a pu s'élever entre eux quelques doutes sur les limites de leurs *propriétés scientifiques*. Nous nous bornerons à indiquer ce chapitre de réclamations réciproques. L'analyse des faits permet d'établir assez facilement la part expérimentale qui revient à chacun des chimistes habiles qui ont traité cette matière ; c'est à elle seule que nous nous attacherons, laissant de côté les discussions théoriques et les prétentions personnelles.

MM. Bouchardat et Sandras ont suivi avec un soin minutieux les transformations qu'éprouvent les substances hydrocarbonées, l'amidon, le sucre, dans toute l'étendue du tube intestinal ; ils les ont même recherchées plus loin, dans le sang, dans le chyle et dans tout l'appareil biliaire. Les faits curieux qu'ils ont fournis sur la nature du liquide pancréatique et sur les liquides qui imprègnent le pancréas, la liquéfaction prompte de l'amidon et sa transformation en sucre de raisin par ces mêmes liquides, établissent des éléments nouveaux et précieux pour l'étude de la digestion. Il est à regretter cependant qu'au milieu des observations assez étendues que MM. Bouchardat et Sandras ont communiquées sur cette matière, on ne trouve pas ordinairement une description rigoureuse et vraiment scientifique de leurs expériences ; ils s'arrêtent souvent à une expression vague qui rend le contrôle difficile, et ôte à leurs travaux une partie de l'utilité qu'on doit leur attribuer.

M. Mialhe s'est particulièrement attaché à l'examen de la matière

albuminoïde qui fait subir son influence aux différentes phases de la digestion. Nous devons ajouter, pour donner une juste idée de ses communications, que M. Mialhe a une grande confiance dans la valeur et l'originalité de certaines théories, sur lesquelles il revient avec complaisance, mais il use plus sobrement des ressources de l'observation.

M. Lassaigne enregistre des expériences précises sur la salive, sur son absorption par les aliments, et sur le rôle qu'elle peut jouer dans les transformations digestives de l'amidon.

Quant à MM. Bernard et Barreswil, ils fixent surtout leur attention sur les qualités différentes que prend le même fluide intestinal, le suc gastrique, par exemple, suivant son état acide ou alcalin.

M. Magendie a consigné sur la salive parotidienne et sur la salive mixte du cheval une série de faits qui sont entièrement à reproduire.

Nous allons extraire de ces différents travaux les expériences les plus propres à donner une idée de la nouveauté des faits qui s'y trouvent signalés et de la manière dont ils ont été observés.

Digestion des sucres. — En nourrissant pendant plusieurs jours des chiens avec du sucre en excès, MM. Bouchardat et Sandras ont retrouvé ce principe dans toute la longueur du canal digestif. Une partie est encore à l'état de sucre de canne, une autre à l'état de sucre interverti, une autre enfin à l'état d'acide lactique. Quand l'animal est nourri pendant plusieurs jours avec du sucre, l'urine en contient des traces; on en retrouve dans la bile, dans le sang, dans le chyle; ce dernier liquide est très-peu abondant; il ne contient aucune trace de la matière colorante qui a été prise trois heures avant la mort de l'animal en dissolution avec le sucre. Voici la série des modifications que le sucre de canne éprouve lorsqu'il est introduit en proportion modérée dans l'estomac. Sous l'influence du suc gastrique et des membranes vivantes, il se transforme en sucre interverti et en acide lactique. C'est sous ces états qu'il est absorbé et qu'on en a constaté la présence dans le sang. Du sucre de canne introduit en nature dans le sang passe dans les urines.

On a remplacé le sucre de canne par la même quantité de glucose dans une expérience, et par la même quantité de sucre interverti dans une autre expérience; et, dans ces deux cas, on n'a retrouvé dans l'urine ni glucose ni sucre interverti.

MM. Bouchardat et Sandras pensent que cette destruction, plus

facile avec le sucre de raisin et le sucre interverti, tient à la rapidité avec laquelle ces derniers s'oxydent. Ils sont portés à croire que les sucres oxydables convertis en acide lactique passeraient avant d'arriver à leur conversion finale en acide carbonique et en eau, à l'état de formiates alcalins. Ils assurent même qu'ils ont trouvé deux fois de l'acide formique dans le sang.

Digestion de la fécule crue. — L'homme et les carnivores digèrent très-imparfaitement la fécule crue. MM. Bouchardat et Sandras la retrouvent en grande partie dans les excréments sous forme de grains inaltérés. Ils résument ainsi leurs observations : La fécule crue ne subit aucune altération dans l'estomac des rongeurs herbivores. Ce viscère renfermait toujours une pâte ou un liquide à réaction acide.

C'est dans l'intestin grêle que commence le travail de la digestion de la fécule crue. Si l'on examine la bouillie contenue dans cet organe, elle présente partout une réaction alcaline, excepté quelquefois à l'extrémité pylorique du duodenum. L'examen microscopique montre dans cette bouillie des grains de fécule entiers, d'autres fissurés, d'autres érodés, d'autres enfin presque entièrement détruits. La solution iodée permet de suivre parfaitement ces divers degrés d'altération ; l'analyse chimique y fait découvrir de la dextrine et des traces de glucose. C'est donc dans l'intestin grêle des animaux herbivores que s'opèrent les modifications principales qui doivent rendre la fécule crue soluble dans l'eau. Voici les conditions qui favorisent ces modifications, et qui se trouvent réunies : 1° température de 40°; 2° alcalinité légère du liquide ambiant ; 3° présence d'un principe sécrété qui agit à la manière de la diastase, quoique avec beaucoup moins de puissance.

Le cœcum et son volumineux appendice contiennent une pâte à réaction acide; une fois cependant elle a présenté une pâte à réaction alcaline vers l'extrémité de l'appendice iléo-cœcal.

On y a constaté la présence de quelques grains de fécule entiers, de la dextrine, de la glucose et de l'acide lactique. Ces mêmes matières se sont retrouvées dans les excréments contenus dans le rectum. La digestion de la fécule crue n'est donc pas toujours absolument complète chez ces animaux. Quoi qu'il en soit, la fécule se convertit en produits solubles suivants : 1° dextrine ; 2° glucose ; 3° acide lactique, qu'on a pu suivre dans le sang, dans la bile, et qu'on n'a jamais retrouvé dans l'urine.

Le sang de la veine porte était plus riche en eau et contenait une proportion plus élevée de ces produits combustibles que le sang artériel.

Après l'usage des féculents, on n'a jamais retrouvé d'acide formique dans le sang.

La digestion de la fécule crue est plus facile et plus complète chez les oiseaux granivores que chez les mammifères. Dans le jabot, elle ne subit aucune altération ; déjà dans le gésier, qui est toujours fortement acide, on a constaté la présence de traces de dextrine et de glucose, mais presque tous les grains de fécule y sont parfaitement intacts. Le commencement de l'intestin grêle est encore quelquefois acide ; mais tout le reste de cet organe contient une pâte à réaction alcaline, et l'on peut suivre, à l'aide du microscope, avec la plus grande facilité, les altérations physiques des grains de fécule. Quelques-uns sont entiers, d'autres portent des fissures en divers points et ressemblent parfaitement alors à des poires qui auraient été entamées par un instrument tranchant ; quelques-uns de ces grains sont déformés, et d'autres presque entièrement détruits.

A la fin de l'intestin grêle, on trouve encore, chez les poules, quelques grains de fécule entiers ; on n'en observe plus chez les pigeons. L'intestin grêle de ces oiseaux jouit d'une merveilleuse aptitude à convertir les grains de fécule en dextrine et en glucose ; les cellules et les fibres ligneuses sont elles-mêmes désagrégées, et paraissent subir un commencement de dissolution. Cette action dissolvante, plus énergique, est due à une température de 43 degrés, à une alcalinité plus forte, et à la présence d'un principe sécrété dont les propriétés se rapprochent davantage de celles de la diastase.

Les matières contenues dans le gros intestin des poules et des pigeons nourris de grains féculents sont acides ; elles contiennent de la dextrine, des traces de glucose et de l'acide lactique ; elles ne renferment pas ordinairement de grains de fécule entiers.

MM. Bouchardat et Sandras ont constaté, dans le sang des oiseaux granivores, des traces de glucose, de dextrine et d'acide lactique.

Digestion de la fécule cuite. — L'homme et les animaux carnivores digèrent les féculents après que la coction a brisé les téguments de la fécule. La dissolution commence dans l'estomac ; elle se continue dans les diverses parties du canal intestinal. Les matières excrémentitielles contiennent souvent des parties féculentes sans altération ; mais, dans tous les cas, cette dissolution s'effectue avec beaucoup

de lenteur; c'est le résultat de toutes les observations sur l'homme en santé et sur les animaux.

L'estomac et les intestins de l'homme et des animaux carnivores qui sont nourris de féculents cuits contiennent, 1° de la substance ingérée intacte; 2° de la dextrine; 3° des traces de glucose; 4° de l'acide lactique, et les autres matières normalement sécrétées dans e canal intestinal.

Il faut qu'une proportion très-modérée (1 gramme au plus pour un chien adulte) de ces substances, sucres ou féculents, soit versée à la fois dans le torrent de la circulation; si, par une circonstance quelconque, ces proportions sont exagérées, du sucre est éliminé par les reins.

Deux moyens principaux sont réunis pour concourir à ce but de l'introduction lente et successive dans le sang des produits dérivés des féculents. En première ligne, la lenteur de la dissolution; en seconde ligne, la voie principale de leur absorption. En effet, les substances féculentes se convertissent principalement en composés solubles dans les intestins; cette solution, absorbée par les expansions des rameaux de la veine porte, est transportée au foie, et si les matériaux combustibles surabondent dans le sang, la majeure partie de ces principes solubles est sécrétée par le foie avec la bile, qui est de nouveau versée dans les intestins. Les parties solubles dans la bile sont absorbées à leur tour et suivent la même voie.

Si l'on se rappelle qu'après l'introduction dans l'estomac des animaux d'aliments sucrés ou féculents, le chyle est très-peu abondant dans le canal thoracique, si l'on considère qu'après l'ingestion des dissolutions sucrées contenant de la matière colorante du safran et du prussiate de potasse, le chyle ne contient aucun de ces produits, et que la bile en renferme, on admettra que c'est principalement par les ramifications de la veine porte que sont absorbés les sucres et les produits dérivés des féculents; non-seulement on les retrouve dans la bile, mais encore la matière colorante et le prussiate de potasse qui a été ingéré avec eux.

Dans leur second Mémoire, MM. Bouchardat et Sandras se sont occupés de déterminer la portion du tube intestinal dans laquelle s'opère la fluidification des aliments féculents; ils sont arrivés à attribuer au fluide pancréatique une influence prépondérante. Ils ont d'abord reconnu que la salive pouvait convertir l'amidon en dextrine et en sucre de raisin. C'est, comme on le verra plus loin

un point de la question sur lequel M. Mialhe a beaucoup insisté. Ils ont constaté ensuite que le liquide contenu dans le renflement de l'œsophage d'une oie n'exerce aucune action dissolvante sur la gelée d'amidon; le liquide contenu dans le jabot de deux pigeons ne déterminait qu'une dissolution à peine apparente.

MM. Bouchardat et Sandras ajoutent que le suc gastrique, la bile et les divers matériaux organiques qui la composent, les membranes isolées des diverses parties du canal digestif, lorsqu'elles sont bien séparées du liquide qui les baigne, n'exercent aucune action dissolvante sur les féculents.

On arrive ainsi, par voie d'exclusion, jusqu'au pancréas. Cet organe a été mis à nu sur une poule de forte taille; le principal canal pancréatique a été isolé, coupé, et, par de douces pressions, l'orifice de section a laissé passer un liquide transparent et visqueux, alcalin au papier de tournesol, et liquéfiant promptement l'amidon.

La même opération fut répétée avec soin sur une oie de première force et non chargée de graisse. Malgré les plus grands soins, on n'a pu obtenir que quelques gouttelettes de suc pancréatique doué de propriétés alcalines très-faibles; il était visqueux et transparent; mêlé avec la gelée d'amidon, il la liquéfie avec beaucoup de puissance, et la transforme en dextrine et en glucose.

Si on étend ce fluide de quelques gouttes d'eau, et si on le jette sur un très-petit filtre, il passe un liquide limpide, qui, chauffé à 100 degrés, se trouble très-légèrement. Sur une portion de ce liquide, on a versé de l'alcool anhydre; il s'est formé un précipité blanc, qui, recueilli par décantation, puis dissous dans l'eau, exerce une action tout à fait comparable à la diastase. MM. Bouchardat et Sandras n'ont pu préciser l'énergie de cette substance comparée à la diastase, n'en ayant que très-peu à leur disposition. Comme la diastase, elle est azotée; une chaleur de 100 degrés anéantit ses propriétés; il en est de même de l'action des substances retardatrices diverses.

C'est l'agent principal de la dissolution des féculents chez les oiseaux granivores.

Tissu du pancréas. — La petite portion de suc pancréatique obtenu aurait bien limité les essais, si on n'avait trouvé un moyen simple de se procurer une quantité plus forte du principe actif que cette glande sécrète. On a pris pour cela le pancréas, après en avoir séparé, par une dissection attentive, les vaisseaux sanguins principaux et avoir enlevé le sang qui pouvait souiller cet organe; on a

constaté que le liquide dont il est gorgé ramène au bleu le papier de tournesol rougi par un acide. Quelques petits fragments de ce pancréas furent mêlés intimement avec de la gelée de fécule encore tiède et très-consistante; au bout de quelques minutes, cette gelée était convertie en un liquide sans viscosité.

On a fait une expérience semblable avec le tissu de plusieurs autres organes; avec celui du foie, aucun signe de liquéfaction; avec la langue imprégnée encore de liquide salivaire visqueux, action à peine sensible; avec les glandes sublinguales, action plus faible encore, quoique manifeste.

Si l'on broie le pancréas, et si on le délaie dans son poids d'eau, puis, si on l'exprime, on obtient un liquide ayant un pouvoir dissolvant considérable. Par plusieurs précipitations avec de l'alcool et des dissolutions alternatives dans l'eau, comme dans l'opération et dans la purification de la diastase, on obtient un précipité floconneux, qui, desséché rapidement, possède une propriété dissolvante énergique.

Si l'on ouvre l'abdomen d'un pigeon, on aperçoit aussitôt un pancréas double très-développé qui est logé dans l'anse intestinale formée par le duodenum.

Si l'on ajoute quelques fragments hachés de pancréas du pigeon dans de la gelée d'amidon très-compacte et encore tiède, on remarque presque immédiatement une liquéfaction considérable. Si l'on mélange ce pancréas haché avec le double de son poids d'eau, au bout de quelques heures, on obtient un liquide doué d'un pouvoir dissolvant très-remarquable. Pour extraire de la diastase de ce liquide, on avait pensé à employer la chaleur pour se débarrasser de l'albumine, comme M. Payen l'a fait pour le *maceratum* d'orge germé; mais par une exposition à 70 degrés, qui a peut-être été un peu trop prolongée, une grande partie de son pouvoir avait disparu. Pour en extraire la diastase, on est alors forcé de recourir à l'emploi alternatif des précipitations par l'alcool fort et de nouvelles dissolutions.

Le liquide contenu dans l'estomac ou dans le jabot des pigeons n'exerce sur les féculents qu'une action dissolvante à peine appréciable; la liquéfaction est beaucoup plus manifeste à l'aide de la muqueuse de l'isthme du gosier, criblé, comme on le sait, de nombreux follicules et imprégné d'un liquide visqueux.

La pâte demi-liquide contenue dans le duodenum dissout presque immédiatement l'amidon en gelée; si l'on étend d'eau cette pâte et

si l'on filtre, on obtient un liquide qui jouit du pouvoir dissolvant.

M. Mialhe, s'occupant comme MM. Bouchardat et Sandras, du mode de dissolution des substances féculentes, a cru pouvoir conclure que la transformation se faisait uniquement par la salive ; il affirme également que le principe actif de la salive est identique avec la diastase. C'est autour de ces deux faits principaux que se groupent toutes les considérations développées par M. Mialhe.

Le rôle exclusif de la salive dans la fluidification des aliments féculents ne s'accorde en aucune façon avec les expériences décisives de MM. Bouchardat et Sandras sur l'activité du fluide et du tissu pancréatique. C'est une opinion à laquelle M. Mialhe a sans doute déjà renoncé.

Quant à la nature de la matière albumineuse de la salive, nous reproduisons les expériences qui établissent des rapports très-nombreux entre elle et la diastase; sont-ils suffisants pour conclure à l'identité ? Il eût fallu pour autoriser cette conclusion une comparaison plus suivie, et toute une étude nouvelle pour ainsi dire de la diastase elle-même.

Voici, dans tous les cas, les indications de M. Mialhe sur le principe actif de la salive.

Le principe actif de la salive est solide, blanc ou blanc grisâtre amorphe, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau et l'alcool faible.

Sa solution aqueuse est insipide, ou du moins sans saveur marquée, et neutre aux papiers réactifs; elle n'est point précipitée par le sous-acétate de plomb; abandonnée à elle-même, elle s'altère promptement, devient acide, qu'elle ait ou non le contact de l'air. L'acide qui prend alors naissance est l'acide butyrique, ou un acide qui lui est fort semblable.

Ce principe est sans action sur les substances azotées, fibrine, albumine, caséine, gélatine et gluten, et sur les matières ternaires neutres, sucre de canne, inuline, gomme arabique et ligneux; il en exerce au contraire une très-particulière sur l'amidon.

De même que la salive, il agit différemment sur la fécule anhydre et sur la fécule hydratée.

Avec la fécule crue, il ne donne lieu à une certaine quantité de dextrine et de sucre d'amidon ou glucose que par une digestion de plusieurs jours; mais on facilite beaucoup la réaction en élevant la température.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie jusqu'à 70 ou 80 degrés un mé-

lange de ce principe actif de la salive et de fécule délayée à froid dans six à huit fois son poids d'eau, on remarque que ce mélange n'acquiert pas un seul instant la consistance de l'empois, chaque grain de fécule étant rendu soluble au fur et à mesure qu'il s'hydrate. Au bout d'un certain temps la solution n'est plus colorée par l'iode, et, au contraire, la potasse caustique chauffée avec elle, donne lieu à une coloration brune intense, indices certains de la transformation de l'amidon en dextrine et en glucose, fait dont on s'assure également en filtrant la liqueur et en la traitant par six ou huit fois son poids d'alcool absolu; celui-ci se charge de tout le glucose, et laisse précipiter la dextrine.

Toutes les circonstances qui rendent moindre la cohésion de la fécule facilitent l'action du principe salivaire sur cette substance. L'amidon broyé est promptement modifié par lui; mais l'amidon gonflé par l'eau à l'état d'empois se transforme bien plus rapidement. La liquéfaction est presque immédiate si l'on élève la température à 70 ou 75 degrés, et si l'on a soin de multiplier les points de contact par l'agitation. Cette propriété du principe salivaire doit être rapportée à la classe, peu nombreuse encore, des réactions chimiques qui s'opèrent à l'aide des infiniment petits. L'énergie de ce principe est telle, que 1 partie en poids suffit pour liquéfier et convertir en dextrine et sucre plus de 2000 parties de fécule.

M. Mialhe établit ensuite un parallèle entre la matière albuminoïde de la salive et la diastase.

La diastase est un principe azoté, il en est de même du principe de la salive.

A une température de 100 degrés, le tanin, la créosote annihilent l'action spécifique de la diastase sur la fécule. Ces agents agissent de la même manière sur le ferment salivaire.

Tous les acides un peu puissants, toutes les bases solubles, employées en proportion suffisante, un grand nombre de sels métalliques, tels que ceux de cuivre, de mercure, d'argent, etc., coagulent et anéantissent les propriétés du principe actif de la salive, et se comportent de même avec la diastase, ainsi que M. Mialhe s'en est convaincu par une multitude d'expériences.

L'acide cyanhydrique, l'alcool faible, n'empêchent pas le ferment salivaire d'exercer son pouvoir fluidifiant sur l'amidon, et ne neutralisent pas le principe actif de l'orge germé.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur d'un bain-marie, d'une

part, un mélange de diastase et d'amidon délayé dans l'eau, d'autre part, un mélange de ferment salivaire, d'amidon et d'eau dans les mêmes proportions respectives, on remarque que la fluidification de l'amidon a lieu, dans les deux cas, au même moment, c'est-à-dire entre 70 et 75 degrés. En soumettant les mélanges à la filtration, on constate de plus que les particules amylacées indécomposées qui restent sur le filtre, donnent lieu, avec l'iode, à une coloration rouge violacée, absolument pareille dans les deux expériences; que la liqueur filtrée n'est plus influencée par les solutions iodées, et qu'elle prend une coloration brune, identique dans les deux cas par l'addition d'une solution alcaline bouillante.

Lorsqu'on fait réagir un pareil poids de ferment salivaire et de diastase sur un excès d'amidon hydraté, et que l'on filtre ensuite, on s'assure par l'action de la potasse que la proportion d'amidon transformée est la même dans les deux cas.

Quand on dissout un poids égal de ces deux principes fluidificateurs dans une même proportion d'eau, et quand on ajoute ensuite dans les deux expériences de l'iodure d'amidon, en ayant soin de n'en ajouter de nouveau que lorsque la coloration de l'iodure a été détruite par suite de l'action du principe actif sur l'amidon, on constate que la proportion d'iodure employée est sensiblement la même dans les deux cas.

Cependant, ajoute M. Mialhe, et cette restriction se concilie assez difficilement avec ce qui précède, le principe de l'orge germé est rarement aussi actif que celui de la salive.

Au reste, cette identité n'est pour le moment que d'une importance secondaire; on peut très-bien, avec les faits actuels, accepter la dénomination de *diastase salivaire*, que propose l'auteur de ce travail.

Pour obtenir la diastase salivaire on filtre la salive humaine, puis on la traite par cinq ou six fois son poids d'alcool absolu; on ajoute de l'alcool jusqu'à cessation de précipité; la diastase animale y étant insoluble, se dépose en flocons blancs, d'abord peu sensibles, mais qui croissent peu après et gagnent le fond du vase où s'effectue la précipitation. On la recueille sur un filtre, on l'enlève humide, on la dessèche en couches minces sur une lame de verre par un courant d'air chaud à la température de 40 à 50 degrés, et on la conserve dans un flacon bien bouché.

La proportion de diastase animale existant dans la salive de l'homme

excède rarement 2 millièmes, et c'est justement la proportion de diastase qui existe dans l'orge germé. La diastase salivaire conserve toute son énergie après plus d'un mois de préparation.

Les premières expériences de M. Lassaigne ont eu pour objet de déterminer l'influence qu'exerce le tissu pancréatique du cheval sur l'amidon cru et sur l'amidon cuit à l'état d'empois. Elles sont décrites avec des détails qui les rendent fort intéressantes, et nous les reproduisons en entier.

« 1° 2 grammes de fécule ont été délayés dans 20 grammes d'eau distillée, et placés dans un flacon, au bain-marie, avec 6 grammes de tissu pancréatique coupé en petits morceaux. Ce mélange, maintenu à une température de 38 degrés, pendant quatre heures, a été agité de temps en temps; la fécule est restée insoluble, en conservant son apparence granuliforme et tous ses caractères physiques. Recueillie et débarrassée par plusieurs lavages à l'eau froide de tout ce que le tissu pancréatique avait pu fournir, elle s'est présentée avec l'aspect qu'elle possédait avant l'expérience, ainsi qu'on l'a constaté à l'aide du microscope. Le liquide, au milieu duquel la fécule et le tissu pancréatique étaient en contact, examiné à plusieurs époques de l'opération, n'a jamais indiqué ni la présence de l'amidon en solution, ni celle de la dextrine.

« Cette première expérience démontre donc, d'une manière positive, que les granules d'amidon ou de fécule ne sont nullement altérés, à la température du corps des animaux, par le tissu pancréatique, bien que ce même tissu à la température de 70 à 75 degrés, agisse directement et rapidement sur la fécule hydratée ou convertie en empois, en la fluidifiant et la transformant en dextrine, ainsi que MM. Bouchardat et Sandras en ont fait la curieuse observation.

« 2° Une même quantité de fécule a été introduite dans un flacon avec 20 grammes d'eau distillée; le tout a été porté à 74° pour transformer la fécule en empois. A cette époque, on a délayé dans celui-ci 3 à 4 grammes de tissu pancréatique; aussitôt le mélange d'empois a perdu sa consistance, est devenu plus transparent et s'est fluidifié en moins de deux minutes. Cette liqueur a été maintenue à la température de 75 degrés pendant deux heures et demie, en ayant le soin d'agiter le vase de temps en temps. Filtrée et évaporée à une douce chaleur, elle a laissé un produit sirupeux d'une saveur douce et un peu sucrée, qui a offert tous les caractères de la dextrine liquide, mêlée à un peu de glucose.

« Cette propriété du tissu pancréatique d'agir sur l'empois à la température et dans les conditions où la diastase réagit aussi sur la fécule hydratée, a engagé à rechercher si le tissu jouissait de la même action dans toutes les circonstances. On sait, d'après les expériences de MM. Persoz et Payen, que la diastase perd sa propriété remarquable d'agir sur l'empois lorsqu'elle a été exposée à une température de 100 degrés et au-dessous. Cette modification, déterminée par le calorique, s'observerait-elle aussi pour le pancréas qui aurait été chauffé à 100 degrés? C'est une question qu'il était naturel de poser, et qu'il importait de résoudre par l'expérience.

« Les essais entrepris à cet égard, faciles à répéter et à diriger, ont appris que le tissu pancréatique, chauffé dans l'eau à 100 degrés pendant cinq à six minutes, amené à un état de demi-cuisson, n'exerce plus d'action sur l'empois d'amidon à 38 degrés (température du corps des animaux mammifères), tandis qu'avant sa coction dans l'eau le tissu pancréatique rend fluide, à cette température, l'empois d'amidon, et le convertit en dextrine, ainsi que l'ont démontré MM. Bouchardat et Sandras.

« Cette nullité d'action du pancréas cuit est contrôlée d'une manière directe; car, en ajoutant au mélange de ce tissu cuit et d'empois un petit morceau de tissu pancréatique cru, en moins d'une à deux minutes à la température de 38 degrés, la fluidification de l'empois a lieu, et la conversion de celui-ci en dextrine commence. »

Dans deux notes ultérieures, M. Lassaigne a suivi, d'une part, l'action de la salive sur l'amidon contenu dans les aliments, et a déterminé, d'autre part, la proportion de fluides salivaire et muqueux absorbés par le bol alimentaire du cheval et du bélier.

Quant à l'action de la salive sur l'amidon, M. Lassaigne conclut : 1° que l'amidon ou fécule, dans l'état d'agrégation où il existe dans les aliments qui en contiennent, n'est point altéré par la salive à la température du corps des animaux mammifères;

2° Que dans l'acte de la mastication des graines céréales amylacées, l'amidon n'est point désagrégé par les dents des animaux, comme quelques physiologistes l'avaient supposé, et que, conséquemment, ce principe ne peut être transformé en dextrine dans la série des actions organiques qui précèdent la digestion stomacale et intestinale;

3° Que dans le cheval, sur lequel l'expérience a été faite, la métamorphose de l'amidon en dextrine ne peut avoir lieu, non-

seulement parce que dans l'avoine mâchée les globules d'amidon sont intacts, mais parce que, fussent-ils même broyés et déchirés par les dents molaires, la salive de cet animal ne pourrait réagir sur leur substance intérieure, ainsi que le fait la salive humaine;

4° Que la salive humaine, qui n'a aucune action sur l'amidon cru et en granules, à la température de 38 degrés, agit même à la température de 18 à 20 degrés sur l'amidon désagrégé; qu'elle convertit en moins de douze heures son amidone partie en dextrine, partie en glucose, en conservant aux téguments déchirés qui formaient son enveloppe, la propriété de se colorer encore en bleu violet par l'iode;

5° Que chez l'homme qui se nourrit d'aliments féculents cuits ou fermentés et cuits, l'amidon renfermé dans ceux-ci doit éprouver de la part de la salive sécrétée pendant leur mastication une partie des effets rapportés dans le paragraphe qui précède, indépendamment de l'action dissolvante que ce liquide a sur les autres principes naturellement solubles dans l'eau.

Pour apprécier l'état du bol alimentaire, l'œsophage a été coupé transversalement, et le bol a été recueilli à la sortie de l'orifice, au moment où il devait tomber dans l'estomac.

La proportion d'eau contenue dans chaque aliment donné étant connue par une expérience préliminaire, M. Lassaigne a déduit de la proportion d'eau contenue dans le bol alimentaire, après la dessiccation à 100 degrés, la quantité de salive et de fluide muqueux, en ajoutant à cette proportion d'eau ainsi estimée la quantité proportionnelle de principes fixes, salins, que l'analyse chimique a démontrée dans ce même fluide chez le cheval et chez le mouton.

Dans un tableau joint à cette note, M. Lassaigne a réuni tous les résultats qu'il a obtenus sur le cheval et le bélier, afin de faire mieux apercevoir les différences que présente chaque aliment dans sa mastication, et le rapport des fluides salivaires et muqueux à la masse alimentaire après la déglutition. On y voit que la proportion des fluides salivaires et muqueux est beaucoup plus grande pour les aliments secs que pour les végétaux frais. Ainsi les expériences faites sur un même cheval montrent que ces fluides, pour le cas où l'aliment est du foin ordinaire, font environ les 0,80 du bol alimentaire; pour la farine d'orge, les 0,65; pour l'avoine, 0,53, et pour les feuilles et tiges d'orge verte, seulement 0,33. Les expériences sur un bélier donnent, comme proportion des fluides salivaires et

muqueux dans le bol alimentaire, pour la farine d'orge, les 0,68; pour l'avoine, 0,48, et enfin pour les feuilles et tiges vertes de vesce, 0,28.

A l'état acide du suc gastrique, à l'état alcalin des fluides pancréatique et salivaire, correspondent des activités digestives fort distinctes. Le suc gastrique fluidifie les matières albuminoïdes, la fibrine, le gluten, et l'albumine coagulée, tandis qu'il est inerte sur les substances hydrocarbonées. Les sucs pancréatique et salivaire agissent, au contraire, sur l'amidon, la dextrine, et les convertissent en sucre.

MM. Bernard et Barreswil ont eu l'heureuse idée de rechercher si le même fluide rendu acide ou alcalin posséderait suivant ces états chimiques inverses, des effets physiologiques opposés. L'expérience a démontré qu'il en était ainsi. On sait depuis longtemps que l'activité du suc gastrique est subordonnée à son acidité; il restait à constater les changements survenus dans la réaction chimique de la salive et du fluide pancréatique en les acidulant. Ces fluides sont devenus aptes à dissoudre la viande et les substances azotées, et ont en même temps perdu la propriété d'agir sur l'amidon cuit.

En résumé, la salive, le fluide pancréatique et le suc gastrique digèrent également la viande et les substances albuminoïdes lorsqu'ils sont acides : ils digèrent et fluidifient également l'amidon lorsqu'ils sont alcalins.

Quant au travail de M. Magendie, il résume les expériences d'une commission (1) qui s'est proposé d'étudier la digestion chez le cheval et l'influence de l'exercice sur cette fonction.

Malgré le but spécial de ces recherches, nous croyons devoir les transcrire textuellement : elles représentent l'œuvre d'une commission éminente, et le rapporteur les a résumées avec une clarté et une précision que nous sommes heureux de conserver.

1° *Caractères principaux de la salive parotidienne.* — La salive parotidienne chez le cheval est un liquide transparent, incolore, inodore, très-alcalin, et devant cette propriété à la présence d'une

(1) Cette commission se compose de MM. Magendie, président; Rayer, Payen, Boussingault, membres de l'Académie des Sciences; Crétu, maître des requêtes; Barthélemy, de l'Académie de Médecine; Renault, directeur de l'École d'Alfort; Laborde, vétérinaire principal de l'armée; Louchard, *idem;* Tossy, vétérinaire de la garde municipale; Berger, vétérinaire militaire; Riquet, vétérinaire principal et secrétaire de la commission; et de M. Poinsot, préparateur de chimie.

grande quantité de bicarbonate de potasse. 1000 parties de salive parotidienne contiennent 10 à 11 de matière sèche.

Examinée au microscope, la salive parotidienne filtrée ne laisse apercevoir aucun corps ayant une forme définie; on n'y voit que quelques flocons blancs amorphes, composés de carbonate de chaux et d'un peu de matière organique.

2° *Composition chimique de la substance sèche.* — Le résidu sec provenant de l'évaporation de la salive parotidienne est composé de 33 à 53 pour 100 de sels minéraux, qui sont du chlorure de potassium, du carbonate de potasse en grande quantité, un peu de phosphate et du carbonate de chaux, et des traces de sulfate et phosphate alcalins.

Les produits organiques sont une matière soluble dans l'alcool, une matière insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau, et qui retient du chlorure de potassium en combinaison (c'est la ptyaline ou matière salivaire); enfin une substance blanche, coagulable par la chaleur, formant le cinquième de la masse solide et qui est de l'albumine.

Il semblerait que la salive parotidienne du cheval ne contient pas du sulfocyanure alcalin tout formé, mais ce composé prendrait naissance sous l'influence de l'altération de la salive.

3° La salive parotidienne est sans action sur l'empois de fécule à la température de 40 et 75 degrés. A ces températures, elle n'a aucune action sur la fécule crue.

4° *Modification qu'éprouve la composition de la salive parotidienne, lorsqu'elle provient d'un cheval ayant depuis quelque temps des fistules parotidiennes.* — Lorsqu'on a pratiqué sur un cheval une fistule à chaque conduit parotidien, au bout de quelque temps la composition de la salive est sensiblement modifiée; on y remarque une diminution dans la quantité des matières solides et une diminution progressive dans les proportions des substances organiques; ces dernières, qui forment environ les 50 centièmes de la salive sèche, ont été réduites à 4 pour 100.

5° *Principales propriétés de la salive mixte du cheval.* — La salive mixte est la réunion de tous les liquides versés dans la bouche pendant la mastication et mouillant le bol alimentaire. On a obtenu cette salive mixte à l'état de pureté, en faisant manger à un cheval, qui avait une ouverture à l'œsophage, du son lavé d'abord à l'eau froide, puis à l'eau distillée bouillante.

Le son ainsi préparé a été donné comme aliment à un cheval qui l'a mâché, mouillé de salive et dégluti; chaque bol était reçu par l'ouverture de l'œsophage, et c'est le liquide exprimé de ces bols et filtré, que l'on a étudié sous le nom de *salive mixte.*

La salive mixte est un liquide gris jaunâtre, qui n'est pas très-limpide et se trouble facilement. Il est légèrement alcalin et ne contient pas de carbonate, mais beaucoup de chlorure alcalin; examiné au microscope, on y a trouvé une grande quantité de petits globules arrondis transparents. 1000 parties de salive mixte contiennent environ 10 de substance sèche.

6° *Composition chimique de la substance sèche de la salive mixte.* — Le résidu sec est composé de 40 pour 100 de sels minéraux, qui sont une très-grande quantité de chlorure de potassium, un peu de phosphate et de carbonate de chaux, des traces de carbonate et de phophate alcalins; il y a aussi un peu de chlorure de magnésium.

Les produits organiques sont : une substance soluble dans l'alcool et ayant les mêmes propriétés que son analogue dans la salive parotidienne ; une substance insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau, et qui diffère de la substance correspondante dans la salive parotidienne; enfin une matière coagulable par la chaleur, et qui n'est pas entièrement de l'albumine, comme dans la salive parotidienne.

La salive mixte ne contient pas de sulfocyanure alcalin tout formé.

7° *Action de la salive mixte sur la fécule crue à l'état d'empois, et sur l'albumine coagulée à la température de* 40 *degrés.* — Comme la salive de l'homme provenant de la bouche, la salive mixte du cheval transforme instantanément en sucre l'empois de fécule à la température de 40 degrés. A cette température de 40 degrés, elle a une action lente, mais sensible, sur la fécule crue et sur l'albumine coagulée.

8° *Comparaison de la salive parotidienne et de la salive mixte du cheval avec la salive recueillie dans la bouche de l'homme.* — Les différences trouvées dans la composition et l'action de la salive parotidienne du cheval et de la salive mixte recueillie dans la bouche du même animal, mériteraient d'autant plus de fixer l'attention que, dans ces derniers temps, on avait signalé comme différentes la salive de l'homme et celle du cheval. Mais en comparant la salive parotidienne de ce dernier à la salive recueillie dans la bouche de l'homme, on admettait ou que les liquides versés dans la bouche par les autres glandes auraient la même composition que le liquide parotidien, ou

qu'ils seraient en quantité tellement faible qu'on pourrait les négliger.

Ces deux hypothèses ne sauraient être admises, car la salive mixte diffère par sa composition chimique de la salive parotidienne; et, lorsqu'un cheval a les conduits parotidiens coupés, la quantité de liquide dont il mouille le bol alimentaire ne diminue que d'un sixième environ. C'est donc à tort que l'on a comparé à la salive recueillie dans la bouche d'un homme la salive parotidienne du cheval, et que de cette comparaison on a conclu que leurs salives étaient différentes. Au contraire, il suffit de comparer des liquides de même origine chez l'homme et chez le cheval pour remarquer une grande analogie entre ces deux liquides.

9° *Action de la salive dans le premier acte de la digestion.* — D'après ces faits, la salive n'est pas, comme l'ont dit un grand nombre d'auteurs, un liquide ne servant qu'à mouiller les aliments, et agissant simplement, comme le ferait de l'eau distillée, en dissolvant les matières solubles; mais elle joue un rôle chimique dans le premier acte de la digestion.

413. — Sur la digestion de l'albumine végétale, de la graisse et de l'amidon; par M. R. Thomson (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVI, p. 322 et 418).

Le sérum du sang, qui est limpide et transparent dans les conditions les plus ordinaires, peut devenir opalin et laiteux sans que cet aspect soit l'indice d'aucune altération pathologique. Cet état lactescent correspond à une phase particulière de la digestion et au mode d'alimentation.

Ces conclusions découlent naturellement d'une observation assez curieuse pour laquelle M. Thomson s'est trouvé sans doute dans des circonstances exceptionnelles qui justifient ses opérations thérapeutiques.

Un homme de trente ans fut saigné 18 heures après le repas; on lui ôta 2 onces de sang. Après la coagulation, le sérum était d'un jaune opalin et parfaitement limpide. Après la saignée, l'individu mangea 24 onces de pouding, fait avec 2 parties de farine de froment, une partie de graisse de porc et assaisonné de sel. Trois heures après ce repas, on lui enleva 7 onces de sang. Après la coagulation ordinaire, le sérum était blanchâtre et non transparent; il devint plus limpide par l'ébullition, à la suite de la fusion des parties gras-

ses qui s'y trouvaient en suspension. Tout le liquide était sirupeux : sa densité = 1029,8.

Pour savoir combien de temps le sang conservait son aspect lactescent, on ôta six heures après le repas, au même individu, encore 7 onces de sang. Le sérum était cette fois très-lactescent et sépara par le repos une grande quantité d'une crème blanche.

Il paraît résulter de ce qui précède : 1° que le sérum du sang normal est clair et limpide à une époque éloignée de l'ingestion des aliments ; 2° que trois heures après le repas, si la nourriture contient des matières albumineuses et grasses, l'albumine se manifeste et la graisse prédomine ; 3° au bout de six heures, tandis que des traces d'albumine existent encore, la graisse a comparativement disparu.

M. Thomson a vérifié le fait de lactescence du sang sur des animaux tués trois heures après leur repas, composé de gruau et de lait ; tandis que le sang des mêmes animaux, pris après douze ou vingt-quatre heures de diète, était parfaitement limpide. Il a trouvé plusieurs fois le sang du diabétique avec le même aspect laiteux.

Passant à l'étude des transformations alimentaires, M. Thomson déclare d'abord qu'il n'a jamais trouvé d'acide volatil dans le suc gastrique lorsque l'estomac ne contenait que des matières albuminoïdes ; l'acide était fixe à 100° et même à une température supérieure, et l'examen qu'il en a fait le porte à le considérer comme de l'acide lactique.

M. Thomson a ensuite recherché le sucre dans le sang ; il espère en avoir reconnu la présence en faisant fermenter ce liquide, dont il a primitivement expulsé tout l'acide carbonique dissous. Le dégagement d'acide carbonique, dû à la décomposition alcoolique du sucre, est accompli dans ce cas au bout de douze heures. Il peut être recueilli dans de l'eau de baryte et pesé.

414. — Sur la proportion d'azote contenue dans les aliments et sur les équivalents alimentaires ; par MM. Schlossberger et A. Kemp (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVII, p. 350).

Les auteurs ont cru qu'il serait utile de déterminer l'azote contenu dans les aliments du règne végétal et du règne animal.

Ils paraissent assez disposés à admettre que cette proportion est l'expression du pouvoir alimentaire. C'est rétrograder beaucoup sur le chemin qu'ont fait les idées physiologiques de l'alimentation ;

mais comme ce Mémoire contient des analyses dont les indications peuvent servir, nous en reproduisons la partie expérimentale.

Les matières destinées à l'analyse ont été desséchées à 100° et décomposées par le mélange de MM. Will et Varrentrapp.

Le lait de la femme a été pris comme type, et l'azote qu'il renfermait a servi d'unité pour évaluer l'azote contenu dans les aliments.

On comprend tout ce qu'un pareil point de départ, établi sur une seule analyse, présente de variable, aussi donnerons-nous, avec le tableau comparatif de MM. Schlossberger et Kemp, la quantité d'azote en centièmes contenu dans chaque aliment.

Le tableau a été complété par les analyses antérieurement faites sur plusieurs espèces alimentaires.

Substances végétales.

	Azote dans 100 p. de matière desséchée à 100°.	Équiv.
Riz	1,39	81
Pommes de terre	1,5	84
Navets	1,7	106
Seigle	1,7	106
Maïs	2,0	125
Orge	2,0	125
Pain de Glasgow non fermenté.	2,14	134
Avoine	2,2	138
Pain blanc	2,27	142
Froment	1,96 à 2,17	119 à 144
Carottes	2,4	150
Pain brun	2,63	166
Agaricus cantharellus	3,2	201
Pois	3,8	239
Agaricus russula	4,2	264
Lentilles	4,4	276
Haricots	4,5	283
Agaricus deliciosus	4,6	289

Substances animales.

Lait humain	1,59	100
Lait de vache	3,78	237
Huître	5,25	305
Jaune d'œuf de poule	4,86	305

	Azote dans 100 p. de matière desséchée à 100°.	Équiv.
Fromages divers	5,26 à 7,10	331 à 447
Anguille crue	6,91	434
Anguille bouillie	6,82	428
Intérieur du crabe	7,48	471
Moule crue	8,41	528
Moule bouillie	10,51	660
Foie de bœuf cru	10,66	670
Jambon cru	8,57	539
Jambon bouilli	12,48	807
Saumon cru	12,35	776
Saumon bouilli	9,70	610
Foie de pigeon	11,80	742
Soupe	12,16	764
Blanc d'œuf	13,44	845
Crabe bouilli	13,66	859
Raie crue	15,39	967
Raie bouillie	15,22	956
Hareng cru	14,48	910
Hareng bouilli	12,85	808
Laitance de hareng	14,69	924
Merluche crue	14,64	920
Merluche bouillie	12,98	816
Limande crue	14,28	898
Limande bouillie	15,18	954
Pigeon cru	12,10	756
Pigeon bouilli	12,33	775
Agneau cru	13,26	833
Mouton cru	12,30	773
Mouton bouilli	13,55	852
Veau cru	13,89	873
Veau bouilli	14,50	911
Bœuf cru	14,00	880
Bœuf bouilli	14,98	942
Poumon de bœuf	14,81	931
Chair musculaire de divers animaux.		
Chair d'anguille	14,45	908
Chair de saumon	15,62	982

	Azote dans 100 p. de matière desséchée à 100°.	Équiv.
Chair de hareng	14,54	914
Chair de merluche	15,72	988
Chair de limande	15,71	988
Chair de pigeon	13,15	775
Chair d'agneau	14,56	916
Chair de mouton	14,76	928
Chair de veau	15,78	993
Chair de bœuf	14,88	935
Chair de cochon	14,20	893
Principes animaux, analysés par M. Mulder.		
Protéine pure	15,99	1006
Albumine pure	15,83	996
Fibrine pure	15,88	999
Caséine pure	15,94	1003
Gélatine pure	17,93	1128
Chondrine pure	14,46	910

415. Absorption de l'oxygène par le sang; par M. Magnus (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVI, p. 177). — **De l'action de l'oxygène sur le sang;** par M. Marchand (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXV, p. 385).

Nous avons essayé de donner une idée de la critique que M. Gay-Lussac a dirigée contre les travaux de M. Magnus, sur la respiration (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 540). Cette critique a eu l'avantage de provoquer des expériences nouvelles de la part de M. Magnus. Il a voulu établir un point fondamental pour la respiration : la présence de l'oxygène dans le sang à l'état de gaz dissous.

Voici la méthode suivie par M. Magnus : Le sang fut agité longtemps avec de l'air atmosphérique qui était sans cesse renouvelé, de manière qu'on pût admettre que l'oxygène et l'azote étaient absorbés sous la pression même de l'atmosphère. Puis le sang fut introduit dans un vase dont une extrémité était fermée par un robinet de fer, et l'autre par un bouchon à l'émeri, et qui d'ailleurs était tout à fait rempli de mercure. Ce vase, contenant le sang, était ensuite ouvert sous le mercure; on y introduisait alors de l'acide carbonique qui déplaçait le mercure. L'ouverture inférieure fermée par le bouchon, le vase fut enlevé et continuellement agité. Afin de déterminer la quantité d'oxygène et d'azote dégagés, un second vase

tout à fait rempli de mercure et fermé à une extrémité par un robinet de fer, fut vissé sur le robinet du premier vase, et les deux robinets de communication étant ouverts, le vase supérieur se remplit du mélange gazeux, tandis que le mercure passait dans le vase inférieur. Après que toute la quantité s'y fut rassemblée, les robinets furent fermés et le vase dévissé. L'acide carbonique fut absorbé par la potasse caustique, l'air restant fut mesuré et l'oxygène dosé par l'hydrogène dans l'eudiomètre. Le résidu gazeux était pris pour de l'azote.

Lorsqu'on agite le sang, il se produit une mousse considérable et très-persistante. On réussit néanmoins à la faire tomber en introduisant une goutte d'huile.

La quantité de sang employé ne doit pas dépasser 400 centimètres cubes, et le volume de l'acide carbonique introduit égale à peu près celui du sang. En agissant sur des proportions plus fortes l'appareil serait difficile à manier. Les vases, en verre très-fort, et d'une forme cylindrique oblongue avec une tubulure étroite, sont gradués en centimètres cubes.

Après avoir renouvelé trois ou quatre fois l'agitation avec l'acide carbonique, l'augmentation des gaz était constamment si petite, qu'elle pouvait être considérée comme une erreur d'observation.

M. Magnus a voulu apprécier le degré de précision auquel l'on pouvait atteindre en déplaçant les gaz dissous, en se servant de l'appareil qui vient d'être décrit; il a introduit de l'eau à la place du sang; l'eau avait été préalablement agitée avec l'air atmosphérique: il a retiré ainsi pour 100 d'eau 2,35 d'air composé de 26 oxygène et 74 azote. Dans les expériences de MM. Gay-Lussac et de Humboldt, la quantité d'air absorbée par 100 d'eau a été évaluée à 2,78 composé de 33 oxygène et 67 azote pour 100.

Les expériences multipliées qui ont été ainsi faites avec du sang de veau, de bœuf et de cheval, ont donné des résultats sensiblement concordants. En effet, aucun d'eux n'a fourni ni plus de 12,50, ni moins de 10 pour 100 d'oxygène pour le volume de sang, et aucun n'a donné moins de 1,7 pour 100 et plus de 3,3 pour 100 d'azote; le tout réduit à la température de 0° et à l'état barométrique moyen.

Le rapport dans lequel l'oxygène et l'azote se trouvent dans l'air retiré du sang, prouve encore que l'air extérieur n'a pas pénétré dans les vases, car, dans ce cas, les quantités trouvées des deux gaz devraient être sensiblement dans le même rapport où ils se trouvent

dans l'atmosphère, tandis que l'oxygène était ordinairement trois, quatre ou cinq fois plus considérable que l'azote.

Pour savoir jusqu'à quel point le gaz ainsi déplacé du sang représentait réellement les gaz dissous, M. Magnus a retourné pour ainsi dire l'expérience ; il a d'abord agité le sang avec une quantité sans cesse renouvelée d'acide carbonique, afin d'éloigner complétement l'oxygène et l'azote dissous. Ensuite, le sang fut agité avec des quantités mesurées d'air atmosphérique, et l'air restant mesuré de nouveau : l'acide carbonique, l'oxygène et l'azote furent déterminés de la manière déjà indiquée ; on obtint ainsi la quantité d'oxygène et d'azote absorbée par le sang. Cependant les expériences ont montré que la quantité d'oxygène absorbé n'est guère plus grande que celle que l'on peut séparer par l'agitation avec l'acide carbonique ; en effet, il y a pour le minimum d'absorption 10, et pour le maximum 16 pour 100 du volume du sang. L'azote s'est élevé dans quelques cas jusqu'à 6,5 pour 100.

Dans une expérience particulière, du sang de veau fut continuellement agité avec de l'air atmosphérique, puis, à diverses reprises, avec de l'acide carbonique. Il donna ainsi 11,6 pour 100 d'oxygène ; mais il absorba 154,0 d'acide carbonique. Puis, ce sang fut agité successivement avec des quantités mesurées d'air atmosphérique. Il absorba ainsi :

15,8 d'oxygène, mais céda aussitôt.
138,4 d'acide carbonique.

Enfin, il fut de nouveau agité avec de l'acide carbonique et donna :

9,9 d'oxygène, pendant qu'il absorba 92,1 pour 100 d'acide carbonique.

Il résulte de là que, par l'agitation avec l'acide carbonique, on peut éliminer la presque totalité de l'oxygène absorbé par le sang, ce qui est sans doute la preuve la plus évidente que l'oxygène n'est pas combiné chimiquement avec le sang, mais seulement dissous.

Les expériences qui viennent d'être citées montrent que le sang peut absorber une fois et demie son volume d'acide carbonique. Ce résultat a déjà été obtenu par MM. J. Davy, Mitscherlich, Gmelin, Tiedemann et Van-Entschut. Elles montrent encore qu'il peut emprunter à l'air atmosphérique 10 à 12 $\frac{1}{2}$ pour 100 de son volume d'oxygène, conséquemment dix à treize fois plus que l'eau dans les

mêmes circonstances, et enfin que l'absorption de l'azote s'y élève jusqu'à 6,5 pour 100.

M. Magnus ne cherche pas à déterminer si ce sont là les plus fortes proportions que le sang est susceptible de dissoudre ; cependant il est probable qu'il y a plus d'oxygène absorbé dans les poumons. En effet, l'absorption dépend entre autres circonstances de la surface de contact entre le liquide et le gaz à absorber ; ce qu'on cherchait à réaliser par une agitation continuelle pendant ces expériences. Quand on songe que dans les poumons les vaisseaux capillaires sont sans cesse en contact avec les cellules remplies d'air, et qu'ils sont en général si minces que les globules sanguins n'y cheminent qu'un à un, on comprend que les points de contact sont infiniment plus multipliés dans la respiration que dans l'agitation du sang avec une masse d'air.

Quant à la quantité d'oxygène du sang artériel, si elle peut être plus grande que 10 à 12 $\frac{1}{2}$ pour 100, d'un autre côté elle n'est pas moindre que 10 pour 100. Quelques expériences faites avec le sang de chevaux déjà âgés, ont fourni, par l'agitation avec l'acide carbonique :

Oxygène.	Azote.
10,5	2,0
10,0	3,3

M. Marchand a entrepris quelques expériences sur le sujet qui vient d'être traité par M. Magnus, et il est arrivé à conclure également que l'oxygène est dissous dans le sang.

416. — Expériences sur la respiration des grenouilles ; par M. F. R. Marchand (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXIII, p. 129).

Les animaux à sang chaud supportent difficilement la privation des aliments, et à moins qu'on ne parvienne à les nourrir, ils ne sauraient servir à une expérience de quelque durée sur la respiration. C'est pour se soustraire à cette difficulté que M. Marchand a fait choix des grenouilles qui vivent très-bien durant plusieurs jours sans prendre aucune nourriture.

M. Marchand s'est attaché à reconnaître, dans ces recherches, l'influence que peuvent exercer sur la respiration normale de la grenouille, les changements de température, l'heure de la journée, la privation prolongée des aliments, le non renouvellement de l'air,

et la substitution d'une atmosphère artificielle, d'oxygène, par exemple, ou d'hydrogène.

Avant d'entrer dans la description de l'appareil qu'il emploie, l'auteur de ce travail discute quelques-unes des circonstances qui se rattachent aux phénomènes physiologiques et chimiques de la respiration. Il fait remarquer d'abord qu'en ne renouvelant point l'air dans lequel se trouvent les animaux, on arrive très-vite à altérer les principes atmosphériques dans leurs proportions relatives, et bientôt ce n'est plus de l'air normalement constitué qu'ils absorbent, mais un mélange gazeux, dont la composition varie incessamment.

M. Marchand fournit donc aux animaux mis en expérience un air pur et frais. Discutant ensuite les principaux termes de la respiration atmosphérique, il les réduit à peu près aux variations qui affectent l'oxygène. Il considère qu'un animal qui ne reçoit aucune nourriture, ne peut augmenter que par l'aliment atmosphérique. Que l'on pèse donc les grenouilles avant l'expérience, et qu'on les pèse encore lorsque l'expérience est terminée, mais en ajoutant alors à leur poids celui des sécrétions, on retrouvera, dans la différence des deux pesées, toute l'augmentation due à l'oxygène.

Les sécrétions solides et liquides restent avec l'animal dans le vase où il est enfermé; les sécrétions gazeuses, qui consistent en acide carbonique et en vapeur d'eau, sont faciles à retenir. Quant à certains principes gazeux et combustibles qui sont entraînés par l'exhalation pulmonaire ou cutanée, M. Marchand les fixe en les dirigeant sur de l'acide sulfurique concentré. Les principes qui sont de nature combustible et fournissent, en se brûlant, de l'eau et de l'acide carbonique, avaient déjà été (1) reconnus par MM. Brunner et Valentin.

(1) M. Marchand a répété l'expérience de MM. Brunner et Valentin; l'air expiré a été dépouillé de vapeur d'eau et d'acide carbonique, ainsi que des matières solides ou liquides qui auraient pu être entraînées mécaniquement. Cet air dirigé ensuite dans un tube de verre chauffé au rouge et rempli d'oxyde de cuivre, a traversé un appareil à chlorure de calcium et à potasse caustique, comme dans une analyse organique. Dans chaque expérience, 500 expirations traversèrent le tube chargé d'oxyde de cuivre. Les expirations se succédèrent comme dans l'état normal, au nombre de 20 à 24 par minute; on recueillit ainsi de 8 à 25 milligrammes d'eau et une quantité semblable d'acide carbonique. Si l'on faisait précéder l'appareil à combustion d'un tube rempli d'acide sulfurique concentré, il ne se produisait plus ni eau, ni acide carbonique.

Ainsi M. Marchand simplifie la question de la respiration ; il admet qu'un animal privé de nourriture ne peut gagner quelque chose que par l'oxygène de l'air, et cet oxygène se représente par le poids de l'animal, augmenté du poids de ses sécrétions. Ajoutons que l'auteur espère retrouver toutes les sécrétions aériformes de la grenouille dans la vapeur d'eau, l'acide carbonique et les quelques traces de principes combustibles et gazeux qui viennent d'être indiqués.

Si l'azote de l'air subissait quelques variations, tout ce calcul serait bien dérangé : que la grenouille exhale de l'azote, et l'absorption de l'oxygène sera évaluée trop bas; qu'elle en absorbe, au contraire, et l'on comptera plus d'oxygène que la respiration n'en fixe. Aussi M. Marchand admet-il que l'azote ne varie que dans des proportions faibles et insignifiantes pour la méthode à laquelle il s'est arrêté.

L'appareil dans lequel les grenouilles ont été introduites consiste en un cylindre de verre, fermé par un plateau métallique qui s'y adapte exactement, tant à l'aide d'un enduit de graisse qu'à l'aide d'une forte pression exercée sur les jointures. Le plateau métallique servant de couvercle, en quelque sorte, est percé de trois ouvertures; par l'une d'elles passe un thermomètre; aux deux autres se fixent des tubes, dont l'un amène l'air, tandis que l'autre sert à sa sortie.

L'air est incessamment renouvelé à l'aide d'un aspirateur; il entre bien desséché et privé d'acide carbonique ; à sa sortie, il dépose son humidité sur plusieurs tubes de chlorure de calcium ; il passe de là sur de la ponce sulfurique, chargée d'absorber les gaz combustibles signalés plus haut. Enfin vient un appareil destiné à absorber l'acide carbonique. Il consiste en tubes à boules, de grande dimension, remplis de lessive alcaline, et suivis de petits tubes contenant de la potasse caustique.

Après s'être assuré que cet appareil tenait le vide, M. Marchand a pris le poids de toutes les pièces qui le composent. Les grenouilles ont été pesées dans le cylindre même qui avait une capacité de 1074 centimètres cubes, et qui, rempli d'air à 18°, sous la pression de 0,760, pesait 993^{gr},200.

Nous enregistrons maintenant quelques-uns des nombreux résultats obtenus par M. Marchand.

Expérience 1. — Quatre grenouilles de forte dimension ont séjourné dans l'appareil pendant cinquante-deux heures. Ces animaux

ne perdirent rien de leur vivacité tant que dura l'opération, et vécurent très-bien dans l'eau où ils furent transportés au sortir de l'appareil.

L'augmentation de la seconde pesée, comparée à la première, fut de : $1^{gr},958$.

Ce poids de $1^{gr},958$ représente l'absorption de l'oxygène. L'acide carbonique produit dans le courant de l'expérience pesait $2^{gr},151$; ce qui fait, en oxygène : $1^{gr},564$. En retranchant cette dernière quantité du poids total de l'oxygène absorbé, on trouve $1^{gr},958 - 1^{gr},564 = 0^{gr},394$.

Ainsi, $0^{gr},394$ d'oxygène fixé, ne se retrouvent point dans l'acide carbonique produit ; en admettant que cette quantité soit employée à la formation de l'eau, on aurait, pour 100 parties d'oxygène contenues dans l'acide carbonique, 25,19 contenues dans l'eau produite par combustion.

Expérience 2. — Cinq grenouilles séjournèrent dans l'appareil durant vingt-quatre heures.

Augmentation de poids.....	$1^{gr},857$	oxygène fixé.
Acide carbonique produit $2^{gr},112$.....	1, 536	en oxygène.
Oxygène contenu dans l'eau de combustion.	0, 321	

On trouve dans cette expérience que pour 100 parties d'oxygène converti en acide carbonique, 20,90 ont dû être fixées dans l'eau formée par combustion.

Expérience 3. — Trois grenouilles sont introduites dans l'appareil où elles demeurent vingt-quatre heures.

Augmentation de poids.....	$0^{gr},929$	oxygène fixé.
Oxygène contenu dans l'acide carbonique...	0, 732	
Oxygène contenu dans l'eau de combustion..	0, 197	

Le rapport entre l'oxygène de l'acide carbonique et celui de l'eau est 100 : 26,91.

Dans quatre expériences suivantes, M. Marchand exprime le rapport entre l'oxygène de l'acide carbonique et celui de l'eau par les nombres suivants :

100 : 27,18
100 : 20,04

100 : 30,00
100 : 18,06

Un lapin, introduit dans un appareil semblable à celui des grenouilles, a produit, en huit heures, une augmentation de :

	8gr,257 oxygène absorbé.
L'oxygène représenté par l'acide carbonique	6, 433
Ce qui donne en eau de combustion....	1, 824

Le rapport entre l'oxygène de l'acide carbonique et celui de l'eau s'exprimerait par 100 : 28,35.

En comparant la production d'acide carbonique qui se fait le jour à celle qui a lieu la nuit, M. Marchand a reconnu, conformément aux résultats annoncés par d'autres observateurs, que cette production est plus considérable dans la journée.

Suivant Prout, c'est entre 11 heures et 1 heure du jour que la respiration fournit la plus grande quantité d'acide carbonique; on trouverait, au contraire, le minimum vers minuit.

Expérience 4. — Sept grenouilles ont séjourné dans l'appareil de 9 heures et demie du matin à 9 heures et demie du soir.

L'augmentation a été de	0gr,507
L'oxygène représenté par l'acide carbonique..	0, 415
Ce qui donne en eau de combustion	0, 092

Le rapport de l'oxygène de l'acide carbonique à l'oxygène de l'eau se trouve exprimé par 100 : 22,10.

Les mêmes animaux, mis en expérience durant douze heures de nuit, ont fourni :

Une augmentation de.....	0gr,407
L'oxygène représenté par l'acide carbonique..	0, 316
Ce qui donne en eau de combustion.....	0, 091

Le rapport des deux quantités d'oxygène s'exprime par 100 : 28,79.

Dans une série d'expériences où M. Marchand a cherché à constater l'influence de la température, la consommation d'oxygène la plus forte s'est faite de + 6 à 14 degrés. Au-dessus et au-dessous de cette

température les fonctions respiratoires s'affaiblissent. A ces températures extrêmes, presque tout l'oxygène se retrouve dans l'acide carbonique, et les phénomènes d'oxygénation se rapprochent ainsi de la combustion du carbone.

Le tableau fourni par M. Marchand donne une idée très-exacte de l'influence de ces variations.

Chaque expérience a duré six heures; toutes ont été faites avec six grenouilles, qui sont restées les mêmes pour chaque changement de température.

	Température.	Oxygène fixé.	En acide carboniq.	En eau.
Ire expérience	+ 2° à + 3°	0,080	0,0742	0,0058
IIe expérience	+ 6° à + 7°	0,319	0,2364	0,0826
IIIe expérience.....	+ 12° à + 14°	0,286	0,2225	0,0635
IVe expérience.....	+ 18° à + 20°	0,263	0,2100	0,0530
Ve expérience	+ 28° à + 30°	0,157	0,1464	0,0106

Les essais de M. Marchand, sur la respiration des grenouilles dans une atmosphère d'hydrogène pur, l'ont conduit à des conclusions qui s'écartent sensiblement de celles auxquelles étaient arrivés ses prédécesseurs. Les grenouilles qu'il a mises en expérience ont succombé promptement dans de l'hydrogène non mélangé d'oxygène ou d'air atmosphérique. Elles s'engourdissent, cessent de respirer et tombent dans une mort apparente à laquelle succède bientôt une mort réelle. Au bout d'une demi-heure ou d'une heure, ces animaux ne peuvent plus revenir à la vie. M. Marchand soupçonne l'intervention de l'oxygène dans les expériences où Spallanzani, et après lui MM. Bischoff, Edwards, Martigny et Müller ont fait respirer très-longtemps de l'hydrogène aux grenouilles. M. Müller avait assuré qu'elles pouvaient résister vingt et une heures sans perdre la vie.

Dans le cours de cette asphyxie par l'hydrogène, les grenouilles continuent, comme on le sait, d'exhaler de l'acide carbonique, et, dans une expérience, quatre de ces animaux, pesant ensemble 257 grammes, ont fourni 0gr,079 d'acide carbonique.

La respiration dans l'oxygène pur n'a pas sensiblement augmenté la proportion ordinaire d'acide carbonique; mais la combustion de l'hydrogène s'est accrue d'une manière très-marquée; ainsi, dans une expérience qui dura vingt-quatre heures, la quantité d'oxygène absorbé s'éleva à 1gr,121. L'oxygène contenu dans l'acide carbo-

nique pesait 0gr,749; l'oxygène représenté par l'eau de combustion devenait ainsi 0gr,372, ce qui conduit à un rapport de 100 à 49,66. Cette proportion d'eau est à peu près double de celle qui se forme dans la respiration normale.

Lavoisier et Séguin avaient considéré, à la suite d'expériences faites sur des cochons d'Inde, que la consommation d'oxygène n'était pas plus forte dans ce gaz pur que dans l'air atmosphérique. Allen et Pepys avaient vu disparaître, au contraire, dans les mêmes circonstances, un volume d'oxygène plus considérable.

M. Marchand a reconnu qu'en raréfiant l'air les grenouilles demeuraient très-longtemps calmes; cependant elles s'agitent beaucoup lorsque la colonne barométrique est réduite à une hauteur de 2 pouces; elles ne tardent même pas alors à tomber dans une mort apparente, d'où on peut cependant les faire sortir en les remuant. Lorsqu'on porte encore le vide plus loin, et qu'on arrive à une colonne barométrique haute seulement de 2 lignes, les grenouilles se gonflent beaucoup, mais elles peuvent vivre encore plus de cinquante minutes et exécutent même quelques mouvements. Si on rend de l'air sec, les grenouilles s'affaissent et leur peau se colle littéralement sur leurs os. Dans ces vicissitudes de raréfaction atmosphérique les animaux ne cessent pas d'exhaler de l'acide carbonique. M. Marchand est disposé à croire qu'on peut retirer ainsi par le vide jusqu'à l'acide carbonique dissous dans le sang.

En renfermant cinq grenouilles, durant vingt-quatre heures, dans l'appareil qui avait servi aux expériences précédentes, mais sans aucun renouvellement d'air, M. Marchand a constaté une absorption d'oxygène très-considérable; cette proportion d'oxygène convertie en acide carbonique est manifestement plus forte que dans un air renouvelé.

Enfin les grenouilles soumises au jeûne absorbent fort peu d'oxygène; et la combustion porte presque exclusivement sur le carbone.

M. Marchand se propose d'étendre ses expériences à d'autres espèces animales.

417. — Influence des températures extrêmes de l'atmosphère sur la production de l'acide carbonique, dans la respiration des animaux à sang chaud; par M. F. Letellier (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIII, p. 478).

Les animaux choisis par M. Letellier sont le serin, le moineau,

le pinson, le verdier, la crécerelle, la tourterelle, la souris et le cochon d'Inde.

Les températures auxquelles ces animaux ont été soumis ont varié, en général, dans les degrés inférieurs de — 5° à + 3°; et dans les degrés supérieurs, de + 28° à + 43°. De + 40° à + 43° la mort survient ordinairement tout à coup. M. Letellier est porté à croire que les animaux, du moins ceux qu'il a observés, ne résistent pas à une température supérieure à celle qui leur est propre. Il faut ajouter que ces expériences ont été tentées sur des espèces animales d'une assez grande susceptibilité dans leurs fonctions respiratoires : ce ne sont certainement pas celles qu'il faudrait choisir pour apprécier la résistance des espèces animales aux variations extrêmes de la température.

L'appareil ne différait de celui de M. Boussingault qu'en ce qu'il était contenu dans un seau de zinc rempli tantôt d'eau doucement chauffée, tantôt de glace pilée, suivant la température à laquelle l'expérience devait être suivie.

L'air était renouvelé au moyen de l'aspirateur avec une vitesse de 20 à 40 litres à l'heure. La durée des expériences a varié aussi; elle a été quelquefois de trente minutes seulement, quand on portait la température au maximum et que l'on craignait la mort de l'animal. On l'a prolongée une ou plusieurs heures, quand la chaleur était plus modérée, entre 28 et 35 degrés, par exemple. Il en a été de même à 0° et au-dessous.

Les animaux mis en expérience étaient généralement en bon état de santé, adultes, et nourris souvent depuis longtemps au même régime. Les tourterelles recevaient du millet, les verdiers du chènevis, la crécerelle du cœur de bœuf, les cochons d'Inde des carottes et du pain, les souris du pain seulement.

La température propre et le poids des animaux étaient pris au commencement et à la fin de chaque expérience. Les excréments rendus dans cet intervalle étaient aussi pesés avec soin. Le gain des tubes pendant l'expérience donnait, après les corrections, la quantité d'acide carbonique exhalé, et par suite celle du carbone brûlé.

La température propre de l'animal se prenait dans le cloaque, et quelquefois sous l'aile chez les oiseaux; dans le rectum chez les cochons d'Inde. Le réservoir du thermomètre, qui a servi pour toutes ces observations, avait 14 millimètres de longueur sur $2^{mm},6$ de diamètre; chaque degré offrait 3 millimètres de course.

Résultats généraux. — L'influence que les températures extrêmes de l'atmosphère exercent sur la production de l'acide carbonique dans la respiration des animaux à sang chaud, se manifeste avec une notable énergie dans les conditions indiquées ; il n'est pas même nécessaire de reculer, autant qu'on le pourrait, les limites de ces températures pour obtenir des résultats tranchés. Déjà entre 0 et 30 degrés, les variations ont une grande étendue, puisque le carbone brûlé dans le premier cas est le double du carbone brûlé dans le second. A la température ordinaire, le phénomène se montre intermédiaire, inclinant tantôt d'un côté, tantôt de l'autre.

Un autre fait qui doit aussi attirer l'attention, c'est la similitude de ces variations chez les animaux d'une organisation aussi différente que ceux sur lesquels on a expérimenté. Les animaux de petite espèce ne réagissent pas autrement quant au rapport mentionné entre les quantités d'acide carbonique, que ceux d'un volume plus considérable, et les oiseaux se comportent comme les mammifères.

Ainsi, en prenant un animal dans chacune de ces catégories, on voit que l'acide carbonique produit dans l'espace d'une heure a été :

	A la température ambiante. 15 à 20 degrés.	De 30 à 40 degr.	Vers 0 degré.
Pour un serin.	0gr,250	0gr,129	0gr,325
Pour une tourterelle. . .	0, 684	0, 366	0, 974
Pour deux souris	0, 498	0, 268	0, 531
Pour un cochon d'Inde.	2, 080	1, 453	3, 006

c'est-à-dire que l'acide carbonique exhalé à 0 degré a été le double de celui produit à une température élevée pour les deux mammifères, et un peu plus pour les oiseaux.

On trouve aussi par la comparaison de ces nombres entre eux, que les quantités d'acide carbonique émises par les divers animaux sont indépendantes du rapport indiqué. On sait depuis longtemps que les petits animaux sont des appareils de combustion bien plus actifs que les animaux plus volumineux. On peut remarquer même

dans le tableau ci-dessus qu'à 0 degré un serin brûle presque autant de carbone qu'une tourterelle à 30 degrés.

M. Letellier a relevé, dans un tableau général que nous transcrivons, les moyennes des quantités d'acide carbonique exhalé par heure, aux températures extrêmes, par chacun des animaux mis en expérience; il a établi en outre le rapport de ces deux quantités extrêmes :

DÉSIGNATION de l'animal.	Acide carbonique produit à une température élevée.	Acide carbonique émis à une basse température.	Rapport entre ces deux quantités.	REMARQUES.
Serin femelle	0gr,129	0gr,325	1 : 2,5	
Verdier mâle n° 1...	0, 212	0, 436	1 : 2,0	
Verdier n° 4.....	0, 216	0, 481	1 : 2,2	
Verdier n° 5.....	0, 212	0, 416	1 : 1,94	
Tourterelle n° 1....	0, 663	1, 119	1 : 1,77 . . .	Morte à la suite de l'expérience.
Tourterelle n° 2....	»	1, 264	1 : 2 minim.	
Tourterelle n° 4....	0, 378	»	1 : 2 minim.	
Tourterelle n° 5....	0, 438	»	1 : 2 minim.	
Tourterelle n° 6....	0, 336	0, 974	1 : 2,9	
Une crécerelle	0, 569	1, 610	1 : 2,9	
Tourterelle de petite espèce....	0, 155	0, 368	1 : 2,37	
Cochon d'Inde n° 1..	1, 453	3, 006	1 : 2	Il y a eu mort dans ces deux cas, ce qui altère constamment le rapport.
Cochon d'Inde n° 2..	1, 534	2, 251	1 : 1,5	
Cochon d'Inde n° 3..	1, 655	2, 357	1 : 1,4	
Deux souris.....	0, 268	0, 531	1 : 2	

Quant aux résultats de chaque expérience en particulier, ils sont inscrits dans sept tableaux détaillés avec soin et pour lesquels nous renvoyons au Mémoire original.

M. Letellier a fait aussi des remarques intéressantes sur la quantité d'eau perdue par l'exhalation pulmonaire et cutanée.

La transpiration des verdiers à l'état naturel par heure, se tient en général entre 0gr,150 et 0gr,300. Deux fois elle a atteint 0gr,400 et 0gr, 500.

Dans les hautes températures, elle a atteint par heure 0gr,500 entre 30 et 35 degrés et s'est élevée au gramme à 40 degrés.

Voici les détails d'une observation de transpiration naturelle continuée pendant six heures sur le verdier n° 1. Elle donnera une idée du décroissement que la transpiration insensible subit d'heure en heure.

L'expérience a eu lieu le 6 septembre. Elle a commencé à 9 heures 30 minutes du matin. Le thermomètre a varié de 19 à 21 degrés.

	Eau perdue par les transpirations pulmonaire et cutanée.
Première heure	0gr,315
Deuxième heure	0, 218
Troisième heure	0, 179
Quatrième heure	0, 115
Cinquième heure	0, 119
Sixième heure	0, 108

Pendant les trois premières heures, il y a eu diminution successive dans la vapeur d'eau exhalée; les trois heures suivantes, la transpiration est devenue à peu près stationnaire.

Deux observations de transpiration naturelle faites sur deux tourterelles ont été continuées pendant six heures consécutives. Le décroissement paraît plus régulier et se maintient plus longtemps que chez le verdier n° 1.

La première expérience a eu lieu sur la tourterelle n° 2, le 5 septembre, à partir de 9 heures 56 minutes du matin. La température extérieure a varié entre 20,6 et 21,4 degrés.

	Perte éprouvée, par heure, par la transpiration.
Première heure	0gr,395
Deuxième heure	0, 371
Troisième heure	0, 348
Quatrième heure	0, 266
Cinquième heure	0, 226
Sixième heure	0, 130

La deuxième expérience a été faite sur une tourterelle du poids de 160 grammes, le 6 septembre, à une température de 20 à 21,5 degrés, à partir de 9 heures 23 minutes du matin.

	Eau perdue, par heure, par la transpiration.
Première heure	0gr,682
Deuxième heure	0, 384
Troisième heure	0, 342
Quatrième heure	0, 288
Cinquième heure	0, 200
Sixième heure	0, 170

La transpiration des tourterelles ne s'est pas beaucoup élevée quand la chaleur a été modérée. Ainsi à 30 degrés, chez le n° 4, elle a été seulement de 0gr,640 par heure.

De 33 à 36 degrés, elle a atteint le gramme. Cette fonction a suivi les mêmes phases dans des proportions moindres chez une tourterelle de petite espèce : sa perspiration insensible a été par heure 0gr,189 à la température ordinaire, 0gr,210 à 30 degrés et 0gr,307 de 37 à 40 degrés.

Dans le cours de ces expériences, M. Letellier a eu lieu de remarquer la facilité avec laquelle les oiseaux résistent au froid. Les petits oiseaux privés d'aliments n'éprouvent pas un grand malaise, quand le froid qu'ils supportent ne dure pas plus de huit à neuf heures. Un verdier soumis durant huit heures vingt-sept minutes à un froid de 0°, est sorti de l'appareil aussi vif qu'il y était entré. Son corps donnait à la main une sensation de froid; mais la température du cloaque n'avait baissé que d'un seul degré.

Le froid n'agit aussi que faiblement sur les tourterelles : il y a eu un abaissement de 0°,2 et de 0°,6 sous l'aile d'une tourterelle robuste. Chez une autre tourterelle en voie de dépérissement, l'abaissement a été de 2°,2.

Une élévation de température n'augmenta pas très-sensiblement le degré de chaleur animale : M. Letellier note comme accroissement 0°,4; 1°, 5; 1°, 8; de 30 à 33 : 1°, 4 à 36 degrés, et dans un cas où l'animal succomba, 3°,2 à 40°.

Chez les cochons d'Inde, la température extérieure réagit davantage sur la température animale.

Ainsi, à 0 degré, le cochon d'Inde n° 1 a abaissé sa chaleur propre de 3°,7, et le n° 2, de 3°,2; à 30 degrés, le n° 1 l'a élevée de 1 degré; et à 32 degrés, de 3 degrés.

On trouve que, pendant l'inanition, le rapport dans la quantité d'acide carbonique produit aux diverses températures se conserve le

même que dans les expériences précédentes, c'est-à-dire que l'acide carbonique émis à 0 degré est le double de celui émis entre 30 et 40 degrés.

Ainsi, le jour à 0 degré, il est pour la tourterelle, par heure, de $0^{gr},652$; et de 30 à 40 degrés, de $0^{gr},319$ en moyenne.

Cependant les phénomènes de l'inanition sont changés; car, à la température ordinaire, l'acide carbonique serait par heure, pendant le jour, de $0^{gr},440$ seulement.

La nuit perd aussi son action; sous son influence, on a recueilli la même dose d'acide carbonique que pendant le jour aux deux températures extrêmes.

Mais ce qui est peut-être le plus digne d'attention, c'est que la chaleur, qui a constamment pour résultat, dans les circonstances ordinaires, de diminuer la proportion du carbone brûlé, n'a plus produit cet effet, même la nuit, sur la tourterelle en question.

Cet oiseau, qui, à la température ordinaire de la nuit, eût donné $0^{gr},264$ d'acide carbonique, n'a pu être amené à exhaler moins de $0^{gr},284$ entre 30 et 40 degrés. Il paraît qu'arrivé à ce point, on touche à la limite minimum de la production d'acide carbonique avec laquelle la vie soit compatible chez les tourterelles.

418. — Recherches expérimentales concernant l'influence de la fréquence des mouvements respiratoires sur l'exhalation de l'acide carbonique; par M. Vierordt (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1033).

L'auteur de ce travail assure que dans plus de huit cents expériences faites sur lui-même dans l'espace de quinze mois, et dans les circonstances les plus différentes, la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air expiré est au maximum de 6,2 pour 100 et au minimum de 3,1; il ajoute que la quantité du même gaz exhalé dans une minute peut varier (même dans l'état tranquille) entre 174 et 470 centimètres cubes.

M. Vierordt donne encore quelques indications sur les proportions d'acide carbonique que contiennent 100 volumes d'air fourni par des expirations plus ou moins rapprochées. Mais l'on cherche en vain dans ce travail, à l'appui des nombreuses expériences qu'il résume, quelques renseignements sur les moyens d'apprécier l'étendue des mouvements respiratoires et sur les divers appareils que l'auteur a dû mettre en usage.

Néanmoins nous ne pouvons nous refuser à donner une idée des conclusions générales de M. Vierordt, et nous transcrivons *sa loi d'expiration* qu'il exprime ainsi :

« La quantité d'acide carbonique exhalé par des expirations d'une « durée quelconque est égale à la quantité d'acide carbonique exhalé « par des expirations de la plus courte durée, plus une autre quantité « qui s'exprime par la différence entre la durée de l'expiration « cherchée et la durée de l'expiration la plus courte, divisée par 10 « fois la durée de l'expiration la plus courte. »

419. — Note sur la composition de l'air dans quelques mines ; par M. Félix Leblanc (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 164).

Les analyses que l'on trouvera rapportées plus bas ont été faites sur de l'air recueilli dans des flacons bouchés exactement à l'émeri et préalablement remplis de mercure bien sec. Ces flacons étaient contenus dans une boîte à compartiments munie d'une courroie et que l'opérateur portait sur lui. On vidait les flacons dans l'intérieur de la mine, sur les divers points dont on voulait connaître l'atmosphère, et les flacons, soigneusement rebouchés, rentraient dans la boîte où leurs goulots renversés étaient assujettis à plonger invariablement dans le mercure.

L'air ainsi recueilli a été analysé au retour de la descente dans la mine. L'acide carbonique a été absorbé par une colonne de potasse liquide introduite sur le mercure dans un tube divisé. L'oxygène a été dosé dans le résidu par absorption au moyen du phosphore employé à chaud. Les analyses d'air normal exécutées par ce procédé ont donné pour chiffres extrêmes 20,5 et 20,9 d'oxygène pour 100.

Mine de Poullaouen.

I. Air recueilli le 9 mai, à midi, à 10 mètres du puits Konig, à 60 mètres au-dessous du niveau du sol :

Oxygène.....	20,4
Azote	79,6

La veille, les ouvriers n'avaient pas travaillé dans la mine.

II. Foncée n° 3. Galerie au niveau de 60 mètres au nord, immédiatement après un coup de mine. Température, 20 degrés centigrades. Les lampes brûlent sans difficulté. Sensation de chaleur.

	I.	II.
Acide carbonique.	0,8	0,9
Oxygène.....	19,5	19,0
Azote.....	79,7	80,1

III. Prise d'air dans une entaille, près de la tête de la galerie du nord. La lampe s'éteint; deux lampes réunies mèche à mèche peuvent brûler à quelques mètres en arrière. Température, 20 degrés centigrades. Vingt minutes après quelques coups de mine.

	I.	II.	III.
Acide carbonique..	3,9	3,4	3,1
Oxygène.....	15,8	16,5	15,7

IV. Même galerie, à la tête; la lampe s'y éteint, la respiration y est peu gênée. Température, 18° 2. Beaucoup d'eau d'infiltration qui rafraîchit l'air.

	I.	II.
Acide carbonique.	3,6	3,2
Oxygène	17,1	16,4
Azote.....	79,3	80,4

La température extérieure était ce jour-là à peu près à la même heure, 15° 5.

Le 14 juin. I. Air recueilli à 10 mètres du puits Konig, au niveau de 60 mètres. Les ouvriers avaient séjourné pendant un temps assez court sur ce point avec leurs lampes, en attendant le poste qui devait les relever.

	I.	II.
Acide carbonique.	0,8	1,1
Oxygène	19,8	19,3
Azote.....	79,4	79,6

II. A la tête de la galerie du nord, au niveau de 60 mètres; il faut associer deux lampes pour que la combustion puisse se soutenir.

Acide carbonique...	3,0
Oxygène.....	16,6
Azote	80,4

III. Air recueilli dans les gradins, vingt minutes après un coup de mine :

	I.	II.
Acide carbonique.	2,2	1,7
Oxygène		18,1
Azote		79,7

IV. Galerie de roulage, à 300 mètres du puits de Konig. Les mineurs trouvent l'air faible ; néanmoins la lampe y brûle.

	I.	II.	III.
Acide carbonique..	2,4		2,3
Oxygène		18,8	18,5

Mine d'Huelgoat.

I. Air recueilli le 11 mai, dans une entaille, à 12 mètres au-dessus de la galerie de troisième niveau ; deuxième cheminée au nord, près du puits Humboldt, à 7 mètres au-dessus d'un courant d'air. La lampe ne brûle pas. Air faible, mais respirable. Thermomètre, 25° centigrades.

	I.	II.
Acide carbonique..	0,4	0,2
Oxygène	17,6	17,5
Azote	82,0	82,3

II. Air recueilli 3 mètres plus haut, dans l'obscurité. Pas de dérangement bien sensible dans la respiration.

Acide carbonique	0,4
Oxygène	17,0
Azote	82,6

III. Air recueilli dans une entaille ascendante, à 3 mètres au-dessus du sol de la galerie d'écoulement et à 1 mètre au-dessus de la couronne de la galerie. La lampe s'éteint subitement. L'air est asphyxiant. Au bout d'une à deux secondes, on se sent pris de défaillance. Dans la galerie, l'air est frais et respirable.

	I.	II.
Oxygène	9,6	9,9
Azote	90,4	90,1
Acide carbonique.		

Le chlore gazeux n'absorbe rien, ni à l'ombre ni au soleil.

IV. Air recueilli à la naissance de l'entaille précédente, à la couronne de la galerie et à 1^{m} 60 du point où la prise d'air précédente a été faite (la lampe brûle bien) :

	I.	II.
Acide carbonique.	0,3	... ?
Oxygène.....	17,8	17,9
Azote.....	81,9	81,8

Air recueilli le 18 juin dans la mine d'Huelgoat.

I. A 1 mètre au bas de l'entaille qui a fourni de l'air asphyxiable le 11 mai.

Acide carbonique...	0,4
Oxygène.....	20,4
Azote.....	79,2

II. Air pris dans l'entaille, à 0^{m} 80 de la couronne de la galerie. La lampe s'y éteint, mais on peut y respirer d'une manière continue et sans difficulté.

	I.	II.
Acide carbonique.	0,4	0,5
Oxygène.....	15,2	15,5
Azote.....	84,4	84,0

III. Air pris dans la même entaille, à 4 mètres au-dessus de la couronne de la galerie :

Acide carbonique...	0,4
Oxygène.....	17,4
Azote.....	82,2.

En résumé, il résulte des expériences de M. Leblanc que l'air le plus altéré par l'effet de la respiration et de la combustion des lampes offre une proportion de 3 à 4 pour 100 d'acide carbonique et une diminution de 4 à 5 pour 100 dans la proportion d'oxygène. Dans ces conditions, la lampe du mineur s'éteint; l'ouvrier travaille alors souvent dans l'obscurité; néanmoins, en associant deux lampes mèche à mèche, on peut souvent rendre la combustion possible là où une seule lampe s'éteindrait : la respiration des

hommes est gênée, mais le travail est possible tant que l'altération ne dépasse pas cette limite et lorsque la température est peu élevée.

L'analyse de l'air d'Huelgoat recueilli dans une entaille ascendante partant de la galerie d'écoulement où l'air est normal, présente beaucoup d'intérêt; on y voit la proportion d'oxygène s'abaisser jusqu'à 10 pour 100, sans que cet abaissement puisse trouver son explication dans une quantité correspondante d'acide carbonique formé; d'ailleurs, depuis fort longtemps, personne n'avait pénétré dans l'entaille. Une semblable atmosphère est non-seulement impropre à entretenir la combustion (car les lampes s'y éteignent subitement), mais les hommes ne sauraient y pénétrer sans être exposés à une asphyxie presque immédiate.

M. Leblanc attribue à l'influence des pyrites très-abondantes dans le filon d'Huelgoat et visibles dans la roche des parois de l'entaille, l'altération survenue dans l'altération de l'air. Une absorption continue d'oxygène s'établit sur plusieurs points, et lorsque l'air n'est pas agité par des courants, la différence très-faible de pesanteur spécifique des deux atmosphères maintient une démarcation assez tranchée dans la composition des deux masses d'air voisines.

420. — Dosage de l'acide carbonique contenu dans l'air de la salle de spectacle de Gand; par M. Loppens (*Institut*, 1845, n° 577, p. 25).

L'air a été puisé en même temps dans la partie inférieure et dans la partie supérieure de la salle. Dans la partie inférieure, la proportion d'acide carbonique a varié de 2,67 à 4,36 pour 10000 parties d'air (minimum et maximum de sept expériences). Dans la partie supérieure, la variation s'est trouvée comprise entre 4,39 et 5,63. On voit que la proportion d'acide carbonique est sensiblement plus grande dans les régions supérieures. M. Loppens a remarqué qu'elle est indépendante des températures. Elle semblerait aussi indépendante du nombre des personnes présentes, du moins l'expérience qui correspond au maximum d'assistants est une de celles qui fournissent le minimum d'acide carbonique.

421. — Sur les variations des proportions d'oxygène dissous dans l'eau, considérées comme pouvant amener rapidement la mort des poissons; par M. Morren (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 252).

M. Blanchet, de Lausanne, avait appelé l'attention de l'Académie

sur la mortalité des poissons dans des circonstances où il est disposé à reconnaître un dégagement sensible d'hydrogène sulfuré. M. Agassiz avait remarqué qu'un abaissement subit et considérable de température pouvait déterminer une mortalité analogue.

M. Morren considère ces deux influences comme agissant surtout sur les proportions de l'oxygène dissous dans l'eau; il rappelle à ce sujet les observations curieuses qu'il a faites sur les variations de l'oxygène que l'eau tient en dissolution. Dans deux cas où M. Morren assista à une mortalité notable qui atteignit les poissons de la Loire, débordée, et ceux d'un étang, il trouva la quantité d'oxygène considérablement réduite.

Les proportions d'oxygène qui s'élèvent sous l'influence des animalcules microscopiques verts à 60, étaient descendues dans les deux circonstances qui viennent d'être indiquées à 18 pour 100.

122. — Recherches sur l'évolution embryonnaire des animaux; par MM. Baudrimont et Martin Saint-Ange (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1355).

Ce nouveau travail reproduit les conclusions que nous avons déjà fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 579).

Pendant les évolutions embryonnaires, les œufs absorbent l'oxygène, perdent de l'eau et de l'acide carbonique; les auteurs ajoutent que le volume de l'azote a augmenté. Ils ont opéré un grand nombre de fois sur des œufs de poule, une fois sur des œufs de dinde, et une fois sur les œufs de la couleuvre à collier. Les œufs du lézard gris, ceux de l'*helix hortensis* ont fourni de l'acide carbonique. On en obtient encore avec les œufs de batraciens et de très-jeunes têtards.

Les œufs de batraciens et les têtards succombent dans l'eau distillée privée d'air; l'eau saturée d'acide carbonique les fait périr en peu de temps; l'hydrogène engourdit les jeunes batraciens et les tue en une heure; le protoxyde d'azote paraît enivrer les jeunes têtards de grenouilles et les tue comme l'hydrogène.

Nous regrettons de ne pouvoir donner une idée exacte de l'appareil employé par les auteurs; la description qu'ils en font est tout à fait insuffisante; quant aux chiffres d'expériences ils manquent complétement.

123. — Sur le développement de la graisse pendant l'alimentation des animaux ; par M. Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIV, p. 419).

Les questions de l'alimentation, présentées au début sous un point de vue exclusif, et maintenues dans des termes assez absolus, abstraits pour ainsi dire, tant que les discussions et les théories se sont chargées de les résoudre, prennent, sous la direction de l'expérience, un caractère bien différent. On n'en est plus, depuis longtemps, à chercher un aliment par excellence : aussi on renonce à embrasser toutes les espèces animales dans un même problème. Et voici qu'à moins de s'en tenir aux régions d'une curiosité pure, qu'on ose à peine appeler scientifique, on ne peut guère isoler un aliment et faire son compte particulier; il faut unir les espèces alimentaires, évaluer les résultats que produit leur ensemble, et le chimiste, en étudiant la formation de la graisse chez les animaux, arrive aux procédés de l'agronome éleveur.

Il y a progrès incontestable pour une science qui parvient à comprendre la valeur des recettes vulgaires. C'est à ce point qu'en est la chimie, à l'égard de cette partie des études agronomiques. Il faut qu'elle démêle maintenant ce qui est de la routine ou de la pratique intelligente.

En résumé, l'étude chimique de l'engraissement a fait son passage des vues spéculatives aux saines méthodes d'observation : lorsqu'on reprendra les premiers travaux de M. Boussingault sur la matière, on appréciera les difficultés et les lenteurs d'une pareille transition. Le Mémoire qu'il publie aujourd'hui est le plus étendu de tous ceux qu'on lui doit; ses dimensions s'opposent à ce que nous l'insérions en entier : nous agissons ainsi contre notre désir et contre notre habitude.

M. Boussingault étudie d'abord l'engraissement de porcs mis au régime exclusif des pommes de terre; la conclusion de l'expérience est formelle, la graisse acquise par l'animal se trouve à peu près représentée par la matière grasse qui faisait partie de la nourriture. Cette quantité de matière grasse est bien petite, comme on pense, lorsqu'elle n'a pour origine que les tubercules de pommes de terre. Ici se place une analyse des substances grasses que la pomme de terre renferme.

Cette première observation conduisait à rechercher quelle pou-

vait être l'influence des pommes de terre qui entrent pour une très-forte proportion dans le régime de la porcherie. C'est alors qu'un examen analytique de tous les termes qui concourent à un résultat si complexe, conduit M. Boussingault à reconnaître que toute la graisse contenue dans les aliments est insuffisante pour expliquer la graisse qui s'accumule et celle qui s'échappe par les sécrétions.

L'alimentation des oies par le maïs avait fourni à M. Persoz des résultats semblables. M. Boussingault examine l'engraissement des oies, confirme les faits avancés par M. Persoz et donne de nouveaux détails analytiques sur la proportion des principes contenus dans le maïs. Il soumet plus loin le riz à la même étude que le maïs, et termine par une série d'expériences sur l'engraissement des canards. L'addition du beurre à la ration alimentaire de ces animaux le conduit à observer un degré d'engraissement vraiment remarquable.

Nous nous bornerons maintenant à quelques extraits propres à éclairer sur les méthodes que M. Boussingault applique aux recherches d'économie agronomique.

Porcs mis au régime exclusif des pommes de terre.

Trois jeunes porcs, âgés de huit mois, issus de la même mère, ont pesé :

Le n° 1	$60^k,55$
Le n° 2	60, 00
Le n° 3	59, 50

Les n°s 2 et 3 ont été mis au régime exclusif des pommes de terre cuites, délayées dans l'eau, additionnées d'une petite quantité de sel marin. Chaque porc a été logé dans une cellule planchéiée, afin de ne pas être obligé de donner de la litière. Cette précaution était indispensable, parce que le porc est très-porté à manger la paille de son coucher, lorsqu'il ne reçoit que des racines ou des tubercules pour aliment. Les deux porcs séquestrés ne sortaient que rarement, et uniquement pour aller se baigner. Les cellules avaient une lucarne par laquelle les animaux pouvaient regarder au dehors; on avait adopté cette disposition pour obvier aux inconvénients graves qu'un régime cellulaire trop rigoureux n'eût pas manqué de présenter.

Les pommes de terre étaient cuites à la vapeur, écrasées entre deux cylindres et délayées dans de l'eau de fontaine. Cette nourriture était donnée à discrétion et distribuée deux fois par jour.

Au moment où les porcs n°s 2 et 3 entrèrent en cellule le porc n° 1 fut tué.

Résultats de l'abatage du porc n° 1, pesant 60^{k},55.

Lard sans la peau	9,47	15^{k},48
Saindoux	2,30	
Autre graisse adhérente à l'intérieur	2,84	
Graisse retirée des os par l'ébullition	0,87	
Os dégraissés bouillis et essuyés	3,87	
Peau avec soies	5,01	
Sang recueilli	2,17	
Viande débarrassée de graisse (viande rouge)	24,03	
Foie, langue, larynx, poumons, filet, bile, cœur	2,83	
Cervelle	0,12	
Rognons	0,12	
Estomac et intestins, vidés et lavés	2,10	
Rate	0,06	
Vessie vide	0,05	
Aliments ingérés, excréments, urines, pertes	4,71	
	60,55	

Détermination de la matière grasse contenue dans les pommes de terre qui ont été consommées par les porcs n° 2 et 3.

(a) Une pomme de terre rouge, pesant au moment où elle venait de sortir du champ, 52^{gr},68, a été cuite au four, elle pesait alors 39^{gr},95. La dessiccation fut achevée à l'étuve, et la matière, réduite en poudre impalpable, a été traitée par l'éther; on a obtenu 0^{gr},108 d'une huile épaisse incolore. Soit 0^{gr},0021 de matière grasse dans la pomme de terre crue.

(b) Une pomme de terre jaune ancienne, du poids de 75^{gr},28, a été coupée en tranches minces, on l'a fait bouillir pendant une heure et demie dans de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Les tranches ont conservé leur forme, elles avaient pris un aspect gélatineux; cependant l'amidon était éliminé; car, jetées sur un filtre, lavées à grande eau et desséchées, les tranches n'ont plus pesé que 0^{gr},98; ce résidu pulvérisé a été mis en digestion dans l'éther. On a retiré en totalité 0^{gr},110 d'une substance grasse ayant la consistance du beurre, très-fusible, d'un jaune tirant au brun, sans saveur, et d'une odeur as-

sez agréable ; soit $0^{gr},0015$ de matière grasse dans la pomme de terre jaune.

(c) On pouvait présumer que la plus grande partie du principe huileux de la pomme de terre résidait dans la pelure du tubercule ; c'est ce qui a lieu en effet. 5 kilogrammes de pommes de terre pelées, comme on le pratique ordinairement, ont fourni 770 grammes d'épluchures, qui, séchées à l'air, se sont réduites à 232 grammes.

$2^{gr},59$ de ces pelures ont donné, par des traitements successifs faits à l'aide de l'éther, une matière huileuse, épaisse, incolore, d'une odeur nauséabonde et d'une saveur âcre ; par une exposition prolongée dans l'étuve, l'odeur et la saveur ont disparu. L'huile, à sa sortie de l'étuve, a pesé $0^{gr},090$. Des 232 grammes de pelures séchées à l'air, on eût retiré $8^{gr},062$ de graisse ; et comme ces pelures provenaient de 5 kilogrammes de tubercules, on peut admettre que la pomme de terre examinée renfermait au minimum $0^{gr},0016$ de matière grasse, puisqu'on néglige la petite quantité d'huile qui devait nécessairement se trouver dans la substance amylacée.

(d) Une pomme de terre rouge du poids de $43^{gr},28$, traitée par l'acide et par l'éther, a donné $0^{gr},085$ d'une matière huileuse, légèrement colorée en rose, soit $0^{gr},002$ de matière grasse.

En résumé :

(a) a fourni.....	0,0021	de principes gras.
(b) a fourni.....	0,0015	
(c) a fourni.....	0,0016	
(d) a fourni.....	0,0020	
Moyenne....	0,0018	

« On peut, dit M. Boussingault, sans crainte d'erreur sensible, admettre que 1000 kilogrammes de pommes de terre renferment 2 kilogrammes de matière grasse, et cela d'autant mieux qu'il est vraisemblable que, pendant la dessiccation du résidu de l'évaporation de la dissolution éthérée, on perd une certaine quantité d'une huile odorante. Il faut cependant faire observer que M. Boussingault n'a pas réussi à obtenir ce principe volatil, en distillant avec de l'eau, non-seulement la pomme de terre, mais même les pelures du tubercule. L'eau qui a passé à la distillation avait l'odeur de l'eau-de-vie de pommes de terre, une saveur très-perceptible ; mais on n'obtient pas une seule goutte d'huile, même en opérant sur d'assez fortes quantités de matières. »

Résultats obtenus avec le porc n° 2.

Au commencement de l'expérience, le porc n° 2 pesait...	$60^k,00$
Après quatre-vingt-treize jours de régime aux pommes de terre, il a pesé.....	67 ,24
Augmentation de poids en quatre-vingt-treize jours.....	7 ,24
Par jour.....	0 ,08

Il est à remarquer que l'accroissement de poids diurne constaté sur les jeunes porcs dans la quinzaine qui a précédé les observations, oscillait entre $0^k,20$ et $0^k,30$.

Les porcs recevaient alors par jour $3^k,6$ à $3^k,9$ de pommes de terre délayées dans une dizaine de litres de petit-lait, mêlé à des eaux grasses et à des résidus de cuisine.

Le porc n° 2 était en bonne santé. Dans les quarante et un jours qui ont suivi la mise en cellule, ce porc a mangé :

Par jour, 6 kilogrammes de pommes de terres cuites, soit...	246^k
Dans les cinquante-deux jours suivants, la ration n'a plus été que de 5 kilogrammes, soit.....	260^k
Pommes de terre cuites consommées en quatre-vingt-treize jours.....	506^k

On trouve, en faisant cuire à la vapeur de fortes quantités de tubercules, qu'en moyenne, 100 kilogrammes de pommes de terre en perdent 7 par la cuisson; par conséquent, 506 kilogrammes de tubercules cuits, représentent 544 kilogrammes de pommes de terre crues, renfermant, d'après les essais précédents, $1^k,09$ de matières grasses. Durant les quatre-vingt-treize jours, le porc a rendu 104 kilogrammes d'excréments humides, qui, d'après plusieurs dessiccations, devaient renfermer pour 100 : 16 de substances sèches. L'excrément sec a abandonné à l'éther 2.2 pour 100 d'une matière grasse jaunâtre, très-fusible, et ayant la consistance du suif. Ainsi, en quatre-vingt-treize jours, le porc n° 2 a rendu $16^k,6$ de substance sèche, dans laquelle il entrait $0^k,37$ de graisse, dont il faudra tenir compte.

Résultats de l'abatage du porc n° 2, pesant 67^{k}, 27.

Lard sans peau	11,32	16^{k},27
Saindoux	2,32	
Autre graisse adhérente à l'intérieur	1,53	
Graisse retirée des os par l'ébullition	1,10	
Os dégraissés bouillis et essuyés	4,32	
Peau avec soies	6,82	
Sang recueilli	3,24	
Viande débarrassée de graisse (viande rouge)	26,90	
Foie, langue, larynx, poumons, bile, cœur	2,93	
Cervelle	0,12	
Rognons	0,22	
Estomac et intestins, vidés et lavés	2,76	
Rate	0,17	
Vessie vide	0,05	
Aliments ingérés, excréments, urines, pertes	3,47	
	67,27	

Ainsi, il y avait dans le porc n° 2 environ 1 kilogramme de graisse de plus qu'il n'en existait dans le porc n° 1 ; à cette graisse il faut encore ajouter celle qui a été trouvée dans les excréments rendus. Les pommes de terre consommées par le porc n° 2 contenaient assez de principes gras pour expliquer ce développement de graisse, si l'on considère surtout que les matières grasses des tubercules ont été dosées après une fusion préalable, et que, pour cette raison, elles ne renfermaient pas d'humidité.

La graisse de porc, tout au contraire, dans l'état où elle a été pesée, n'était pas exempte d'eau ou de matières étrangères ; il convenait donc, pour l'exactitude de la comparaison, de ramener cette graisse à la même condition de sécheresse où se trouvait celle qui dérivait des pommes de terre.

M. Boussingault a, dans ce but, fait fondre 5 kilogrammes des diverses graisses du porc.

PERTES ÉPROUVÉES PAR LA GRAISSE DE PORC

PENDANT SA FUSION.

	Lard sans peau.	Saindoux.	Graisse adhérente à l'intérieur.	Graisse d'os figée à la surface de l'eau.
Poids avant la fonte.	5 k, 00	5k, 00	5k, 00	5k, 000
Poids après la fonte.	4 , 66	4 , 70	4 , 56	3 , 800
Perte due à l'eau vaporisée.	0 , 34	0 , 30	0 , 44	1 , 200
Poids après l'enlev. des crotons. .	4 , 20	4 , 30	4 , 12	»
Perte due aux crotons.	0 , 46	0 , 40	0 , 44	»
Perte totale par la fonte.	0 , 80	0 , 70	0 , 88	1 , 20
Perte pour 100.	16	14	18	24

On peut donc, en prenant la moyenne de la perte éprouvée par les graisses qui sont le plus abondantes, porter à 0,16 le déchet occasionné par la fonte et admettre que 100 grammes de graisse pesée après l'abatage, répondent à 84 de graisse sèche et privée de crotons.

Résumé de l'expérience faite sur le porc n° 2.

Le porc n° 1 pesait 60 kilog. 55 et contenait en graisse. . .	15,48
Le porc n° 2 a pesé 67 kilog. 27 et a donné en graisse. . . .	16,27
Gain probable en graisse.	0,79
Représentant en graisse fondue.	0,167
Graisse rendue avec les excréments.	0,37
Gain total en graisse fait par le n° 2.	1,04
Dans les 544 kilogrammes de pommes de terre consommées il entrait en graisse.	1,09
Excès de la matière grasse contenue dans la nourriture. . . .	0,05

Résultats obtenus avec le porc n° 3.

Lors de l'abatage du porc n° 1, le porc n° 3 pesait	59k,50
Après avoir été nourri avec des pommes de terre cuites pendant deux cent cinq jours, il a pesé.	84 ,00
Augmentation de poids en deux cent cinq jours.	24 ,50
Par jour.	0 ,12

La pomme de terre cuite a été donnée par jour à discrétion. Voici quelles ont été les quantités consommées à diverses époques :

Durant les	10 premiers jours, ration 5 kilog., somme.....	50^{k}
Durant les	51 jours suivants, ration 6 kilog., somme.....	306
Durant les	31 jours suivants, ration 7 kilog., somme.....	217
Durant les	65 jours suivants, ration 8 kilog., somme.....	520
Durant les	32 jours suivants, ration 5 kilog., somme.....	160
Durant les	16 derniers jours, ration 5 kilog., somme.....	80
	205	1333

Ces 1333 kilogrammes de pommes de terre cuites répondent à 1433 de tubercules crus, contenant 2^{k},87 de matières analogues à la graisse. Pendant les cinq premiers mois, le porc a mangé sa ration avec avidité ; mais dans les deux mois suivants, l'appétit a diminué et le poids de l'animal est resté à peu près stationnaire. Les pesées faites à différentes dates montrent comment s'est effectué l'accroissement du porc pendant ce régime.

	POIDS DU PORC.	Augmentation pendant l'intervalle.	Augmentation diurne.
Poids initial.	59^{k}, 50	»^{k} ,	»^{k},
Le 11e jour de la mise en expér. .	61 , 00	1 , 50	0 , 136
Le 22e jour.	63 , 00	2 , 00	0 , 182
Le 59e jour.	71 , 00	8 , 00	0 , 216
Le 115e jour.	75 , 00	4 , 00	0 , 072
Le 130e jour.	77 , 00	2 , 00	0 , 133
Le 149e jour.	81 , 00	4 , 00	0 , 210
Le 168e jour. . , ...	84 , 00	3 , 00	0 , 158
Le 190e jour.	85 , 00	1 , 00	0 , 045
Le 205e jour.	84 , 00	1 , 00	0 , 067

On voit qu'à partir du cent soixante-huitième jour, l'animal ne faisait plus aucun progrès en croissance ; son poids commençait même à baisser, circonstance qui a déterminé à mettre fin à l'expérience.

Le porc n° 3, sous l'influence de cette nourriture, a émis par jour, en moyenne, 618 grammes d'excréments solides, humides,

assez consistants; l'urine n'a pas été recueillie. Trois essais de dessiccation, faits à diverses époques, ont donné 28, 26, 27 pour 100 de matière sèche; soit en moyenne 27. Cette matière sèche a cédé à l'éther 3 pour 100 de substance grasse, ayant la consistance et les propriétés du suif.

Dans les deux cent cinq jours d'observations, le porc a rendu 139 kilogrammes d'excréments solides, humides, devant renfermer, d'après les essais précédents, $37^k,53$ de matière sèche dans laquelle il y avait $1^k,13$ de graisse.

Résultats de l'abatage du porc n° 3, pesant 84 kilogrammes.

Lard sans peau	10,00	$17^k,74$
Saindoux	3,50	
Autre graisse adhérente à l'intérieur	2,99	
Graisse retirée des os par l'ébullition	1,25	
Os dégraissés, bouillis et essuyés	5,50	
Peau avec soies	7,56	
Sang recueilli	2,60	
Viande débarrassée de graisse (viande rouge)	36,50	
Foie, langue, larynx, poumons, filet, bile, cœur Cervelle Rognons Estomac et intestins vidés Rate Vessie vidée Aliments ingérés, excréments, urines, pertes	14,10	
	84,00	

Résumé de l'expérience faite sur le porc n° 3.

Le porc n° 1, pesait $60^k,55$ et contenait en graisse.	15,48
Le porc n° 3 a pesé 84,00 et a donné en graisse.	17,74
Gain probable en graisse	2,26
Représentant en graisse fondue	1,90
Graisse rendue avec les excréments	1,12
Gain total en graisse fait par le n° 3	3,02

Report...	3,02
Dans les 1433 kileg. de pommes de terre consommées, il entrait en graisse.....	2,87
Différence.....	0,15

Après avoir ainsi constaté que l'engraissement des porcs ne peut être réalisé par l'usage exclusif des pommes de terre, M. Boussingault discute l'alimentation des mêmes porcs par un régime mixte.

Ces mêmes porcs avaient été élevés à la porcherie, dans des conditions telles que M. Boussingault pouvait établir pour chacun d'eux les aliments consommés depuis le moment de leur sevrage jusqu'à l'accomplissement du huitième mois, époque à laquelle ils furent soumis au régime exclusif des pommes de terre.

Ces trois porcs avaient consommé des quantités connues : 1° de pommes de terre cuites ; 2° de farine de seigle ; 3° de lait écrémé (caillé) ; 4° d'eau grasse.

Il fallait évaluer les matériaux contenus dans ces quatre éléments de la ration quotidienne ; M. Boussingault n'a pas reculé devant un pareil détail analytique : il établit et enregistre à ce sujet la composition des tubercules de pommes de terre (pommes de terre jaunes).

		Dans la matière sèche.
Eau.....	75,9	»
Albumine.....	2,3	9,6
Matière grasse.....	0,2	0,8
Ligneux et cellulose.....	0,4	1,7
Substances salines.....	1,0	1,4
Amidon et corps analogues....	20,2	83,8
	100,0	97,3

L'analyse a donné, pour la composition élémentaire :

	Desséché à 100°.	A l'état normal.
Carbone.....	44,0	10,60
Hydrogène.....	5,8	1,40
Oxygène.....	44,7	10,74
Azote.....	1,5	0,36
Matières salines.....	4,0	1,00
Eau.....	»	75,90
	100,0	100,00

Plus loin, il donne pour le seigle et les pois la composition suivante :

	Seigle.	Pois.	Farine de seigle.
Albumine, gladiadine.	12,5	25,0 (*légumine*)	15,6
Amidon et analogues.	65,1	56,9	67,9
Matières grasses.	2,0	2,2	3,5
Ligneux	3,3	4,4	»
Substances minérales.	2,4	3,1	2,0
Humidité	14,7	8,6	11,0
	100,0	100,2	100,0

Il fallait encore connaître la composition des produits de sécrétion.

Mais une fois tous ces termes établis ; nature et quantité des aliments ; nature et quantité des sécrétions ; poids et augmentation des animaux, on comprend la précision et l'intérêt que la discussion acquiert. Les conclusions de M. Boussingault ont été indiquées plus haut. *La graisse contenue dans les aliments est insuffisante pour expliquer la graisse qui s'accumule et celle qui s'échappe par les sécrétions.* Est-ce la substance amylacée qui se convertit en graisse, ou bien l'accumulation de ce dernier principe se fait-elle en proportion des substances albuminoïdes ? L'expression la plus générale que l'expérience autorise, est celle-ci :

Dans 100 parties d'aliments digestibles, il y a :

	Principe azoté.	Graisse.
Dans la ration qui ne produit que de la chair.	9,8	0,8
Dans la ration produisant chair et graisse.	11,3	2,2
Dans la ration d'engraissement.	15,3	2,9

Ces nombres sont de nature à faire supposer que les principes azotés des aliments, tout en concourant à la formation du tissu musculaire, contribuent aussi au développement du tissu adipeux.

Engraissement des oies.

Onze oies ont été mises en expérience ; elles étaient de même origine ; âgées d'environ un an.

Tous les détails nécessaires à la conduite de l'expérience sont soi-

gneusement indiqués par M. Boussingault ; il fournit en outre, sur la composition du maïs, des renseignements tout nouveaux que nous reproduisons :

Le maïs employé à l'alimentation des oies pesait 72^{k},20 l'hectolitre ; pour avoir un échantillon bien homogène, M. Boussingault en a fait moudre 50 litres. L'huile a été déterminée sur des quantités de farine qui ont varié de 20 à 200 grammes. En traitant d'abord la farine de maïs par l'eau acidulée, puis faisant ensuite agir l'éther sur le résidu, on obtient des proportions d'huile très-peu différentes et qui se sont accordées avec celle donnée par l'éther appliqué au maïs réduit en poudre extrêmement fine. On a extrait, par l'un ou l'autre de ces moyens, 7 pour 100 d'huile jaune. Il est vrai qu'en faisant succéder à l'action de l'éther appliqué à froid un mélange bouillant d'alcool et d'éther, on obtient une proportion de matière grasse bien plus forte, et qui, à la suite de traitements réitérés, s'élève de 10 à 12 pour 100.

On parvient à ce chiffre alors même qu'on agit sur du maïs préalablement traité par l'eau et dans lequel on ne peut plus supposer de sucre. Il y a ceci de remarquable, qu'en agissant, non plus sur de la farine lavée, mais sur le résidu ligneux qui provient de l'action de l'acide étendu sur le maïs, on n'obtient jamais, quoi qu'on fasse, plus d'huile que n'en donne l'éther employé seul. C'est que l'alcool extrait facilement du maïs une substance azotée qui paraît avoir le plus grand rapport avec la gladiadine, que M. Taddei a découverte dans les céréales en leur faisant subir un traitement alcoolique. On a pu enlever au maïs, après l'avoir épuisé par l'éther, jusqu'à 4,5 pour 100 de cette gladiadine, pesée après avoir été lavée à l'eau et à l'éther, et puis fortement desséchée à 130 degrés.

Cette matière est d'un jaune clair ; son odeur, bien que très-faible, rappelle celle de la cire d'abeilles, elle se dissout facilement dans les alcalis et dans les acides, elle brûle en ne laissant que 0,005 de cendres. Sa composition s'exprime par :

Carbone	54,3
Hydrogène	7,0
Azote	16,3
Oxygène	22,4
	100,0

On peut établir la composition du maïs ainsi qu'il suit :

Albumine	8,3	12,8
Gladiadine	4,5	
Huile	7,0	
Sucre, gomme	1,5	
Amidon	59,0	
Ligneux	1,5	
Sels	1,1	
Eau	17,1	
	100,0	

Par conséquent les oies ayant mangé en trente et un jours $71^k,89$ de maïs, dans lequel il y avait :

Huile	$5^k,032$
La graisse totale acquise ayant été	8, 222
La graisse formée durant l'engraissement s'élève à...	3, 190

Il est assez curieux, et c'est une simple remarque, que si l'on considérait comme engraissant la totalité des principes du maïs, qui sont solubles dans l'éther et l'alcool à 40 degrés, c'est-à-dire l'huile et la gladiadine, l'aliment consommé renfermerait les éléments du gras développé.

Expériences sur l'engraissement des canards.

Un canard du poids de $1^k,35$, qui est gavé chaque jour avec 140 grammes de maïs préalablement détrempé, gagne, en quinze jours, 180 à 200 grammes de graisse ; c'est un fait qu'il est facile de vérifier, et, dans cet engraissement rapide, tout se passe exactement comme dans l'engraissement de l'oie.

Il était intéressant de substituer au maïs, si riche en huile, un aliment analogue, tout aussi dense, d'une digestion facile, mais qui ne contient que quelques millièmes de matières grasses. Tel est le riz dont la composition est, pour ainsi dire, celle du maïs qu'on aurait privé d'huile par un procédé chimique.

En comparant la composition respective de chacune de ces graines :

	Riz.	Maïs.
Albumine ou gladiadine	7,5	12,8
Matière grasse	0,7	7,0
	8,2	19,8

Report.....	8,2 ...	19,8
Amidon, sucre et gomme.....	83,0 ...	60,5
Ligneux.....	1,0 ...	1,5
Sels.....	0,5 ...	1,1
Eau.....	7,3 ...	17,1
	100,0	100,0

M. Boussingault a reconnu que le gras formé sous l'influence du riz, est bien inférieur en quantité à celui qui se produit dans le régime du maïs; mais comme la ration de riz la plus forte qu'on puisse administrer à un canard ne contient guère que la quantité de carbone nécessaire à la combustion quotidienne, on comprend que la matière amylacée du riz ne peut facilement concourir à l'accumulation de la graisse.

Mais en ajoutant 60 grammes de beurre aux 125 grammes de riz que peut recevoir un canard gavé au maximum, on arrive à un point d'engraissement tout particulier.

Deux canards sont restés à ce régime pendant onze jours, et on les a tués parce que, depuis le septième jour, leur poids n'augmentait plus sensiblement. L'un avait gagné 205 grammes de graisse, l'autre 214.

Cette expérience montre avec quelle facilité est assimilée la graisse qui fait partie d'une ration complète; et s'il est incontestable qu'un régime suffisamment azoté, bien que dépourvu de matières grasses, en développe néanmoins dans les animaux qui le consomment; on doit aussi convenir que la nourriture qui procure l'engraissement le plus rapide et le plus prononcé est précisément celle qui joint à la dose convenable de substance albuminoïde la plus forte proportion de principes gras.

424. — Sur la formation de la graisse dans les oies; par M. Persoz (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 20).

L'extrait inséré *aux comptes rendus* est tout à fait impropre à donner une idée exacte des recherches qui ont été entreprises par M. Persoz. Ses conclusions paraissent se confondre avec celles de M. Boussingault; mais comme les expériences ont été souvent conduites d'une manière différente, nous les reproduirons avec développement lorsque M. Persoz les aura publiées.

425.— Expériences sur les aliments qui se fixent dans le corps des animaux ; par M. Sacc (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 77).

Expériences faites sur des poules nourries avec de l'orge.

Un coq et une poule bien portants, placés dans une cage spacieuse de fils de fer, convenablement disposée pour recueillir les excréments fournis, ont consommé, pendant une semaine :

Orge desséchée à 100 degrés..	465gr,249
Sable chauffé au rouge.....	105, 515
Craie desséchée à 100 degrés..	7, 372

Les excréments recueillis et séchés à 100 degrés, pesaient 229gr,070.

Le poids du coq avait augmenté de 18gr,505 ; celui de la poule avait diminué de 21gr,985 ; mais elle avait pondu un œuf sans coquille, pesant 22gr,660. Cet œuf, desséché à 100 degrés, pesait 7gr,897.

L'orge donnée aux deux animaux avait été récoltée en 1843 sur un sol basaltique des environs de Giessen ; elle perdait 13,37 d'eau pour 100 par la dessiccation.

Desséchée à 100 degrés, elle contenait, en moyenne :

Carbone.....	45,4690
Hydrogène.....	6,4815
Azote.....	2,2810
Oxygène.....	42,4435
Cendres.....	3,3250
	100,0000

Les excréments desséchés à 100 degrés contiennent, en moyenne :

Carbone.....	21,9996
Hydrogène.....	2,9369
Azote.....	1,8999
Oxygène.....	20,0740
Cendres.....	22,9821
Sable mécaniquement mélangé.	30,1075
	100,0000

En appliquant ces nombres analytiques aux résultats de son expérience, M. Sacc établit que 465gr,249 d'orge consommée par les poules contiennent :

Carbone	211,5440
Hydrogène	30,1551
Azote	10,6123
Oxygène	197,4680
Cendres.....	15,4695
	465,2489

Elles ont en outre ingéré dans leur estomac :

Sable.	105,5150
Craie.	7,3720
	112,8870

D'un autre côté, les 229gr,0707 d'excréments rendus par les animaux contiennent :

Carbone	50,3946
Hydrogène	6,7275
Azote.....	4,3521
Oxygène.	45,9836
Cendres	52,6452
Sable mélangé...	68,9676
	229,0706

De sorte que, en résumé, les deux animaux ont absorbé :

Carbone.....	161,1494
Hydrogène	23,4276
Azote.....	6,2602
Oxygène	151,4844
Cendres et sable.....	6,7437
	349,0653

L'augmentation de poids du coq et de la poule était ensemble de 19gr,1800 (en tenant compte de l'œuf pondu) : déduction faite des matières inorganiques fixées 6gr,7437, on trouve 12gr,4363

pour le poids réel de la substance acquise par les deux granivores en absorbant 342gr,321 de matières organiques provenant des grains d'orge.

On ne peut accepter le travail de M. Sacc que comme un résumé d'expériences précises. Il serait difficile d'en tirer aucune conclusion physiologique sur la consommation de carbone et d'hydrogène. Il eût fallu pour cela tenir compte de l'acide carbonique formé, de l'eau absorbée et exhalée, ainsi que des variations qui peuvent résulter de l'exhalation de l'azote.

426. — Documents pour servir à la physiologie comparée des animaux invertébrés; par M. Ch. Schmidt (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 284).

La détermination exacte des principes organiques essentiels à la constitution des animaux et des végétaux, tels que l'albumine et les produits qui en dérivent, le ligneux, les corps gras, etc., permet d'en observer la présence et jusqu'à un certain point la proportion chez les différents êtres qui leur empruntent leur organisation. On peut se demander aujourd'hui quelle est la distribution de ces mêmes principes ou des produits qui s'en déduisent dans les différentes classes animales : on peut rechercher s'il existe un rapport entre les tissus d'organisation et les fonctions physiologiques qui leur sont dévolues. Telles sont les questions que M. Schmidt aborde dans son travail. Il le fait en mettant à contribution toutes les notions zoologiques et physiologiques nécessaires à l'exécution d'un plan aussi vaste ; il a d'ailleurs, pour le moment, circonscrit son sujet en dirigeant particulièrement ses recherches sur les animaux invertébrés.

Système nerveux des invertébrés.

Les réactifs les plus divers ne marquent pas de différence entre la substance nerveuse des animaux vertébrés, et la même substance, examinée chez *l'hélice, l'anodonte, le lymnée, l'écrevisse, le hanneton, l'épeire*, lorsqu'on prend cette substance aux réseaux nerveux et aux ganglions de l'anneau œsophagien.

Système musculaire.

M. Schmidt a examiné séparément les faisceaux primitifs rayés transversalement et les fibres lisses ; les articulés possèdent, on le sait, le premier ordre de ces fibres musculaires, et les mollusques

le second ; pour prononcer sur la composition chimique de ces deux tissus, l'auteur a préparé le grand pectoral du hanneton, les muscles des segments postérieurs de l'écrevisse d'eau douce, et les muscles de l'anodonte ; par la macération dans l'eau il leur enlève le suc nutritif, par l'alcool et l'éther, la graisse des ramuscules nerveux ; le résidu devait être la fibre musculaire primitive. Elle fut desséchée à 130° et analysée d'après la méthode de MM. Will et Varrentrapp, après déduction des cendres.

Faisceaux musculaires primitifs.

	Astacus fluvialis.		Melolontha vulgaris.		Anodonta cygnea.	
Carbone.....	52,14	52,39 ...	52,35	52,08 ...	52,40	52,50
Hydrogène...	7,10	7,18 ...	7,20	7,14 ...	7,34	7.26
Azote.....	15,22	15,44 ...	15,20	15,34 ...	15,33	

Cendres.

Cendres.....	3,19	.....	3,28	.....	1,86

Les cendres du faisceau musculaire primitif de l'écrevisse (*astacus fluvialis*), ne consistaient qu'en phosphate de chaux ; chez le hanneton (*melolontha vulgaris*), en phosphate de chaux, avec un peu de phosphate de magnésie et des traces d'oxyde de fer ; chez l'anodonte en phosphate de chaux.

Ces analyses permettent de conclure qu'il y a identité de composition chimique entre les différents organes de la locomotion, malgré une disposition anatomique très-distincte. M. Schmidt fait encore remarquer, au sujet des nombres analytiques obtenus, que la composition de la fibre musculaire primitive occupe un terme intermédiaire à l'albumine et à la chondrine. La différence se prononce par une absorption successive d'oxygène.

	Protéine.	Fibre musculaire.	Chondrine.
Carbone.....	55	52,3	50,5
Hydrogène....	7	7,1	6,8
Azote.....	16	15,3	14,5
Oxygène	22	25,3	28,2
	100	100,0	100,0

Organes de la reproduction. — On doit particulièrement aux recherches de M. Wagner la connaissance de l'identité de structure des

œufs primitifs dans le règne animal. L'identité chimique paraît y correspondre. Les œufs non fécondés de l'écrevisse, du hanneton, de la mouche, de l'épeire, de la tégenaire, de l'unio, de l'anodonte, de l'hélice, du lymnée, de la limace, se comportent absolument de la même manière avec la potasse, l'acide acétique, l'éther et l'eau ; ensuite tous les chorions et les membranes vitellaires consistent dans les éléments de la protéine, la matière du vitellus en graisse liquide, la vésicule blastodermique avec son contenu limpide en albuminates, et tous les éléments qui résistent au feu dans ces trois substances en phosphate de chaux. Une seule fois où on a réussi chez l'anodonte à isoler complétement la vésicule blastodermique, la tache du germe s'est présentée sous la forme de sphères ou de globules graisseux.

Chez les bacillariées, l'analyse élémentaire a confirmé ou distingué ce que les moyens optiques avaient fait soupçonner. Les masses jaunâtres qu'on rencontre sur les côtés de la *frustulia salina* d'Ehrenberg, et que ce naturaliste a considérées comme des ovaires, consistent en effet en matière grasse saponifiable, qui se présente comme une combinaison de glycérine : on a pu séparer du savon formé par la potasse une huile brune dont l'analyse fournit :

Carbone	76,03
Hydrogène	11,61

c'est-à-dire la composition de l'acide oléique, ce qui donne un grand poids à la conjecture de M. Ehrenberg.

Système vasculaire. — Les parois des vaisseaux et les organes centraux de pulsation de l'unio, de l'anodonte, de l'écrevisse, de la squille, de la scolopendre, se comportent avec les alcalis, l'acide acétique, l'acide nitrique, etc., comme la protéine : mais on n'a pu faire d'analyse élémentaire à cause des difficultés que présente la préparation en grand.

Système respiratoire. — Ce système appartient d'une manière bien tranchée au système dermique ; les trachées des insectes et des araignées, les sacs respiratoires des araignées trachéennes, les sacs respiratoires des araignées pulmonaires, de même que les branchies des crustacés, consistent en une substance propre, semblable aux fibres ligneuses, mais azotée, qui forme le squelette dermique des animaux articulés. C'est ce qui résulte des recherches sur le hanneton, la mouche et l'atenchus sacer, pour

les insectes ; sur l'écrevisse, le crabe, pour les crustacés; sur le phalangium et l'épeire pour les deux familles d'araignées.

Système dermique. — Les enveloppes extérieures des animaux sans vertèbres présentent une grande diversité dans leur structure intime aussi bien que sous le rapport de leur nature chimique. L'auteur a observé les rapports chimiques suivant les grands ordres naturels.

Animaux articulés. — M. Schmidt rappelle les recherches qui ont indiqué dans les élytres des hannetons et dans l'enveloppe des crabes une substance particulière insoluble dans la potasse, et que l'on a nommée *chitine.* Cette substance est, comme on va le voir, tout à fait caractéristique des animaux articulés. Nous transcrivons les renseignements fournis par M. Schmidt sur son procédé opératoire.

Les élytres du hanneton furent successivement épuisées par l'eau, l'alcool et l'éther, et ensuite traitées à chaud par une solution potassique médiocrement concentrée, jusqu'à ce que la masse devînt incolore et transparente. Dans cette opération, il se dégageait un peu d'ammoniaque due, sans doute, à quelques traces de fibres musculaires inhérentes aux élytres. La matière colorante qu'on obtient en solution dans l'alcali est précipitable par les acides, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther; elle est amorphe et résinoïde. Il n'en a pas été fait un examen plus approfondi.

Quant à la chitine proprement dite (résidu des élytres, incolore, transparent, insoluble dans l'alcool, l'éther et la potasse), chauffée à 280 degrés, elle brunit et devient cassante; traitée par l'acide sulfurique concentré, elle se gonfle, se dissout, et offre au bout de quarante-huit heures une liqueur noire. Soumise à la distillation sèche, elle donna de l'eau, de l'acide acétique, de l'acétate d'ammoniaque, une huile empyreumatique; le résidu charbonneux conserve la forme des élytres. Enfin, la chitine partage presque toutes les propriétés des poils, ongles, épiderme, etc., des animaux vertébrés. M. Schmidt a soumis à l'analyse toute la cuirasse des hannetons, ainsi que celle de l'atenchus sacer, et il a obtenu les résultats suivants :

	Melolontha vulgaris.			*Atenchus sacer.*
	Ailes seules	Cuirasse entière.		cuirasse entière.
Carbone	46,69	46,70	46,80	»
Hydrogène	6,69	6,54	6,63	»
Azote	6,33	6,36	6,48	6,57
Cendres	0, 5	»	0,66	»

Le système dermique des chenilles, des larves, aussi bien que des insectes parfaits, de la mouche comme de la vanesse vulcain, a consisté dans les mêmes éléments fondamentaux.

La même chose a lieu chez les crustacés, où les sels calcaires, comme moyen d'union, paraissent remplacer la matière colorante résineuse et brune dont il a été question. Après l'extraction de celle-ci, ainsi que de la matière colorante, etc., par l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide et l'alcali, il reste le même squelette incolore de chitine, comme pour le hanneton : cependant l'œil armé découvre, au lieu du dessin élégant qu'on voit chez ce dernier, un tissu intimement feutré de couches fibreuses disposées en long et en travers. L'analyse élémentaire a donné, pour l'écrevisse, le homard et la squille, des résultats parfaitement d'accord entre la forme et la combinaison ; elle a fourni un moyen de plus pour caractériser les animaux articulés.

M. Schmidt fait remarquer au sujet des cendres que la quantité de phosphate terreux augmente en proportion du tissu organique de chitine, ce qui est du reste confirmé par d'anciennes analyses.

Au système cutané de l'écrevisse appartiennent encore deux membranes placées au-dessous de la carapace ; leur trame se compose essentiellement de chitine. La membrane extérieure revêt toute la carapace dont elle est la matrice, à peu près comme la dure-mère tapisse les os du crâne ; elle est des deux côtés recouverte d'une couche de cellules d'épithélium arrondies, noirâtres, consistant en protéine (soluble dans la potasse).

Dans la couche épithéliale supérieure, regardant la carapace, se trouve du pigment bleu et rouge sous forme de petits granules (cristaux ? de $\frac{1}{800}$, $\frac{1}{1200}'''$).

La couche épithéliale la plus superficielle paraît avoir pour fonction de séparer du sang le phosphate calcaire, ou en général les sels calcaires; car $0^{gr},214$ de membrane muqueuse soigneusement préparée et séchée à 120 degrés, ont donné $0^{gr},025$ de cendres, dans lesquelles $0^{gr},019$ de phosphate calcaire, soit en 100 parties :

Substance organique	88,32
Phosphate calcaire	8,89
Carbonate calcique avec un peu de phosphate sodique	2,79

Ainsi la chitine appartient en propre aux trois familles des articulés, aux insectes, aux crustacés et aux arachnides. On peut lui assigner la formule $C^{17}H^{14}AzO^{11}$.

Cette formule est déduite des résultats suivants :

	Calcul pour $C^{17}H^{14}AzO^{11}$	Expériences. Maximum	Minimum.	Moyenne.
Carbone	46,83	46,80	46,48	44,66
Hydrogène	6,42	6,77	6,43	6,60
Azote	6,42	6,79	6,33	6,53

La formule contient les éléments de :

Carbone	C^{17}			
Eau		H^{11}		O^{11}
Ammoniaque		H^{3}	Az	
	C^{17}	H^{14}	Az	O^{11}

Si l'on compare la formule la plus simple des muscles $C^8H^6AzO^3$:

Carbone	52,22
Hydrogène	6,52
Azote	15,21

avec celle de la chitine :

Chitine	C^{17}	H^{14}	Az	O^{11}
Muscle	C^{8}	H^{6}	Az	O^{3}
	C^{9}	H^{8}	»	O^{8}

nous arrivons à ce résultat que la substance de la carapace d'un articulé contient les éléments des fibres musculaires primitives, plus un hydrate de carbone, tel que sucre, gomme, ligneux.

L'auteur fait remarquer à côté de cette conclusion qu'il n'est pas rare de rencontrer à l'époque de la mue, ou au moins peu après, l'estomac de ces animaux rempli de tiges de chara, des fragments de conferves et autres matières semblables, très-propres à expliquer

dans l'organisation la présence des éléments qui constituent les principes hydrocarbonés.

Mollusques. — La différence immense qui existe entre le système cutané des mollusques et celui des articulés se traduit par la constitution chimique. L'analyse de coquilles d'anodonte et d'hélix nemoralis (desséchées à 120°), a donné :

	Anodonte.	Hélix.
Membranes sans texture.....	1,49	3,88
Résidu fixe.....	98,51	96,12

100 parties de résidu contiennent :

	Anodonte.	Hélix.
Carbonate calcique.....	99,45	99,06
Phosphate calcique.....	0,55	0,94

L'analyse des lobes du manteau d'*unio* et d'*anodonte* a donné en 100 parties :

	Unio.	Anodonte.
Phosphate calcique.....	14,85	14,91
Carbonate calcique, phosphate sodique, chlorure sodique et gypse.....	2,71	3,45
	17,56	18,36 p. 100 de résidu fixe.

Le sang de ces animaux contient, outre l'eau et les phosphates calcique et potassique, une combinaison particulière de l'albumine avec la chaux, décomposable par l'acide carbonique de l'air, de l'eau, etc.; soit en 1000 parties :

Eau.....	991,46	
Fibrine.....	0,33	
Albumine.....	5,65	Combinaison particulière, sous forme de mucus.
Chaux.....	1,89	
Phosphate sodique, gypse, chlorure sodique.....	0,33	
Phosphate calcique.....	0,34	

Cet albuminate de chaux serait décomposé dans les cellules épithéliales en albumine libre et en albuminate de chaux basique ; ce dernier se porte sur la coquille, où il suit les lois de la cristallisation,

tandis que l'albumine rentre avec le phosphate calcique dans la circulation pour servir à des fonctions purement animales dans le système glandulaire des testicules et de l'ovaire.

Ascidies.—Les ascidies présentent plus d'intérêt encore. Le manteau de ces animaux forme une agglomération de grosses cellules sphériques semblables au tissu des cactées ou à celui de quelques fruits de nos jardins. La substance de ce tissu est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis, exempte d'azote, et contient sur 100 parties :

Carbone	45,38
Hydrogène	6,47

c'est-à-dire qu'elle est identique avec la cellule végétale.

Enfin, parmi les zoophytes, M. Schmidt a examiné les êtres qui, dans les salines, se développent sur le sol sous forme d'une masse gélatineuse, blanche, et auxquels M. Ehrenberg a donné le nom de *frustulia salina;* cette frustulie a été traitée par les dissolvants, puis, par les acides et les alcalis étendus ; elle a donné un résidu insoluble composé en 100 parties de :

Carbone	46,190
Hydrogène	6,063
Cendres (silice)	0,316

Ce résultat s'accorde parfaitement avec la moyenne de sept analyses que MM. Rochleder et Heldt ont faites des cellules des lichens :

Carbone	46,08
Hydrogène	6,67

L'analyse de la totalité des *frustulia salina* a donné :

Carapace siliceuse	45,10
Matière grasse (ovaire, testicules?)	15,77
Protéine	15,12
Matière des cellules végétales, cellulose, enveloppe muqueuse	24,01

Les conclusions générales de ce travail sont d'une simplicité qui frappe, et qu'il serait bien superflu de faire ressortir ; nous souhaitons bien sincèrement que les faits soient observés avec la rigueur nécessaire, et n'aient cédé en rien aux préoccupations théoriques

qui saisissent d'ordinaire l'esprit, lorsqu'on se place au point de vue élevé de M. Schmidt.

127. — Recherches expérimentales sur les médicaments; par M. Poiseuille (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 994).

M. Poiseuille a étudié les phénomènes de l'*endosmose* en employant d'une part le sérum du sang, et d'une autre part des solutions aqueuses très-variées. Il a employé de préférence des substances médicamenteuses afin d'en faire ressortir quelques rapprochements sur le passage des médicaments dans l'économie animale. L'endosmomètre était fermé à son ouverture inférieure par l'appendice cœcal du mouton. Dans le plus grand nombre des expériences, le sérum était extérieur au tube, et la solution saline occupait l'intérieur; l'échange se fait ainsi très-bien entre le sérum du sang et la solution saline; presque toutes les substances se prêtent au double courant qui caractérise l'*endosmose*.

Les sels purgatifs, ceux par exemple que contiennent les eaux de Sedlitz et de Pullna provoquent un passage plus rapide des éléments du sérum vers la solution saline; il y a *endosmose* du sérum; il en est de même des solutions du tartrate neutre de potasse, du sulfate de soude, du sulfate, du nitrate et du phosphate de potasse, du sel marin, de l'iodure de potassium et de l'alun. Le courant qui entraîne le sérum vers la solution saline est d'autant plus énergique que celle-ci est plus concentrée; il se peut même qu'en réduisant le sel à des proportions très-faibles, en employant par exemple 1 de phosphate de soude pour 100 d'eau, le courant s'établisse en sens inverse du phosphate vers le sérum.

L'addition du chlorhydrate de morphine ralentit l'*endosmose*, l'anéantit même et conduit enfin à l'*exosmose*. Les purgatifs végétaux se comportent dans l'endosmomètre de la même manière que les purgatifs minéraux; ainsi, en opposant au sérum des solutions suffisamment concentrées de manne, des extraits de séné, de rhubarbe, de mercuriale, de tamarin, de coloquinte, d'aloès, des résines de scammonée, de jalap et d'huile de ricin, on obtient un courant du sérum vers ces solutions.

Les eaux minérales non purgatives dans lesquelles la proportion saline est faible présentent une marche inverse de la précédente. En opposant le sérum aux eaux minérales de Passy, de Spa, de Vichy,

de Plombières, de Cauterets, du Mont-Dor, etc., le courant se dégage de l'eau minérale vers le sérum. L'eau aiguisée par l'un des acides acétique, tartrique ou sulfurique, établit un courant plus intense de l'acide vers le sérum. M. Poiseuille a remarqué, en outre, dans ses diverses expériences, qu'au bout de quelques heures l'*endosmose* diminue de plus en plus, et finit par s'anéantir, et qu'une membrane, devenue par son usage inapte à l'*endosmose*, récupère cette propriété lorsqu'on remplace dans l'endosmomètre le liquide devenu inerte par un liquide de nature différente.

M. Poiseuille compare les effets produits dans l'endosmomètre à ceux qui se passent à la surface du tube intestinal en présence des différents principes médicamenteux. Administre-t-on une substance purgative en solution concentrée, le sérum du sang s'échappe à travers les vaisseaux capillaires et arrose les villosités intestinales; il y a *endosmose* des parties séreuses du sang dans l'intérieur de l'intestin, afflux de liquide et par suite purgation.

L'hydrochlorate de morphine arrête la marche des phénomènes, les produit dans un sens inverse, fait passer les liquides de l'intestin dans la circulation et donne lieu à la constipation. Les eaux minérales, peu chargées de sels, déterminent encore souvent le même effet, et l'on a vu qu'elles produisent dans l'endosmomètre des phénomènes précisément inverses à ceux que provoquent les substances purgatives.

Ce travail contient encore plusieurs observations curieuses, mais d'une conclusion moins générale que les précédentes, et pour lesquelles il convient de recourir au Mémoire original.

428. — Mémoire sur le diabète sucré; par M. Bouchardat (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1020).

Ce travail paraît avoir pour objet de rappeler les différentes communications que M. Bouchardat a faites au sujet du diabète; il renferme néanmoins quelques indications nouvelles que nous allons extraire.

Un diabétique ayant reçu une potion vomitive composée d'ipécacuana, avala, quelques minutes après, deux verres d'eau tiède et rendit bientôt par les vomissements un liquide limpide (acide ou alcalin, l'auteur n'en dit rien); ce liquide fut jeté immédiatement sur un filtre et reçu ensuite dans l'alcool concentré qui en précipita une matière albuminoïde, c'était une *diastase diabétique* douée de

propriétés énergiques pour transformer l'amidon en sucre. M. Bouchardat assure que cette diastase ne diffère en rien de celle de M. Payen. Il affirme encore que les diabétiques jouissent d'une aptitude toute particulière pour digérer les substances amylacées, et tandis que l'homme sain ne digère pas ou digère mal la fécule crue, deux diabétiques auraient dissous les graines de fécule aussi facilement que peuvent le faire les animaux granivores.

L'auteur revient aussi sur la présence du sucre dans le sang des diabétiques : il a constaté qu'un retard de vingt-quatre heures dans l'examen de ce sang pouvait transformer le sucre en acide lactique. Il conseille de recevoir le sang au sortir de la veine dans un flacon gradué, qui contient quatre fois autant d'alcool rectifié que l'on doit recueillir de sang. Le sucre se trouve dissous dans l'alcool que l'on exprime avec soin du sang coagulé ; on filtre cette liqueur dans laquelle on recherche ensuite le sucre.

Lorsque les diabétiques sont atteints d'une affection grave, le sucre disparaît ordinairement de leurs urines.

429. — Note sur le charbon qui se produit dans les poumons de l'homme pendant l'âge mûr et la vieillesse ; par M. N. Guillot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 1291). — **Sur la matière des mélanoses ;** par M. Melsens (*ibid.*, t. XIX, p. 1292).

Il se produit dans les poumons de l'homme, principalement dans la vieillesse, une matière noire que son aspect a fait depuis longtemps rapprocher du charbon. Cette matière mélanique, déposée dans l'épaisseur même des tissus, ne provient pas de l'extérieur ; elle finit souvent par envahir les organes, et s'y accumule au point d'oblitérer les canaux bronchiques, les tubes artériels et veineux, et peut aller jusqu'à rendre leur fonction impossible.

M. Guillot indique dans son travail les circonstances pathologiques qui accompagnent la formation de ces mélanoses. M. Melsens les a soumises à un examen chimique étendu.

On enlève les matières albuminoïdes à l'aide de l'acide hydrochlorique. La potasse, l'ammoniaque et l'éther se chargent des matières grasses. Dans ces différents traitements, la matière noire forme une encre qui ne se dépose qu'avec beaucoup de lenteur ; il faut que la solution soit chargée de potasse ou d'acide hydrochlorique pour que le dépôt s'opère avec rapidité. Toutes ces opérations fournissent une poudre très-divisée, d'un noir foncé, qui brûle sur une lame

de platine sans flamme, et à la manière du charbon; elle laisse ordinairement une quantité considérable de cendres, composées de silice, et que M. Melsens paraît disposé à attribuer aux vases de verre dont il s'est servi. Lorsqu'on chauffe cette matière, on observe quelquefois des vapeurs acides et des traces d'huile empyreumatique.

La potasse à 45 est sans action sur elle; la potasse solide fondue la dissout en la brûlant, mais reste incolore, comme cela arrive pour le charbon. On peut la faire bouillir pendant très-longtemps dans l'acide sulfurique concentré, sans qu'elle disparaisse; elle colore l'acide en noir; mais, au bout de quelques jours, la matière se dépose, et l'acide surnageant est presque aussi blanc que l'acide pur.

L'acide nitrique concentré ne la dissout que par une ébullition longtemps prolongée, et l'on reconnaît qu'il se forme un acide brun qui jouit des mêmes propriétés que celui que M. Berzelius a obtenu en traitant le charbon de la même manière.

Analysée, cette matière a donné les résultats les plus discordants. Le carbone a varié de 70 à 89 pour 100; l'hydrogène de même varie, mais il est toujours très-faible de 1 à 1 $\frac{1}{2}$, et une seule fois il a donné 3,3 pour 100; M. Melsens a trouvé environ 3 pour 100 d'azote dans un seul dosage.

Lorsqu'on traite par un courant de chlore la matière suspendue dans de l'eau chaude, il se forme un acide brun se rapprochant de l'acide ulmique. M. Melsens assure que le noir de fumée, lavé à la potasse et à l'ammoniaque, a fourni, par le même traitement, un corps brun semblable au précédent. Les différentes indications que fournit M. Melsens établissent suffisamment que la matière des mélanoses est variable, et que de nouvelles recherches seront nécessaires pour en établir la nature et les variétés.

Dans une analyse, la proportion de carbone s'est élevée à 96,61, et l'hydrogène à 0,83 pour 100. L'hydrogène ne saurait représenter de l'eau, car l'on aurait alors 6,64 pour 100 d'oxygène, ce qui excède notablement les éléments indéterminés (azote, oxygène) de l'analyse précédente.

La matière des mélanoses a certainement des analogies très-prononcées avec le charbon; lorsqu'on connaît les rapports curieux dans lesquels le charbon peut entrer, par le contact direct, avec les substances les plus diverses, on comprend très-bien qu'un charbon,

formé au sein de nos organes, puisse s'imprégner d'une multitude de matériaux hétérogènes.

M. Melsens a tenté à ce sujet quelques expériences qui se placent naturellement à côté de celles où l'on voit le charbon fixer opiniâtrément des matières solubles, minérales ou organiques, colorantes, sapides, odorantes, etc. Il fournit des faits intéressants sur la fixation de l'eau hygroscopique, qui est retenue par le charbon, même à une température de 100 degrés, ainsi que sur la fixation du sel ammoniac.

Il annonce en outre un fait d'une importance extrême et qu'on aimerait à voir, en raison même de son importance, déterminé avec toute la rigueur possible.

Il dirigea dans un flacon de Woolf contenant de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et du charbon de bois, un courant d'acide sulfhydrique lavé dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et de l'air lavé de la même manière; en un jour, il y avait eu une formation notable de sel ammoniac, fixé dans les pores du charbon, et qu'on en retira par sublimation.

L'expérience fut répétée en chauffant le flacon qui contenait le charbon et l'eau acide; en deux heures, il s'était fait une quantité notable de sel ammoniac.

Ainsi, dans cette circonstance, l'azote de l'air se fixe directement pour constituer l'hydrochlorate d'ammoniaque.

430. — Empoisonnement par le mercure; par MM. Flandin et Danger (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 951).

Les auteurs proposent de substituer à la pile de Smithson un appareil galvanique et tout un mode opératoire qu'ils décrivent ainsi :

Un vase V sert de récipient au liquide d'épreuve; sur un support S d'un mécanisme particulier est adapté à une sorte d'entonnoir E, terminé par un tube effilé F, dont l'aire est presque capillaire. Le tube d'ajutage forme avec le corps de l'entonnoir un angle de quatre-vingt-dix degrés. Le vase V rempli du liquide suspect est renversé dans le petit entonnoir. Au moyen d'une articulation du support, on peut donner à l'appareil en place telle inclinaison que l'on juge convenable pour l'écoulement du liquide. Dans la partie évasée de l'entonnoir E est placé le conducteur électro-négatif d'une pile à un

seul couple de M. Bunsen, et dans l'aire du tube capillaire F est introduit le conducteur électro-positif. L'un et l'autre fils, dans la partie du moins qui touche au liquide, doivent être en or pur. Les deux pôles seront rapprochés jusqu'au contact. Par suite de l'excès de pression sur l'ouverture capillaire F, le liquide prend son écoulement goutte à goutte, et on le reçoit dans une capsule. Le vase V remplissant le rôle du vase de Mariotte ou d'une fontaine intermittente, la pression reste constante sur le liquide, et l'écoulement est régulier au point G. Cet écoulement peut être accéléré ou ralenti au gré de l'opérateur, par le degré d'inclinaison donné à l'appareil : il paraît, que dans les cas ordinaires, il doit être réglé de manière, qu'en tombant, chaque goutte du liquide marquât un intervalle de cinq secondes. La pile mise en activité, un dégagement de gaz plus ou moins abondant s'opère aux pôles, indice de l'intensité du courant, et le mercure de la dissolution se dépose sur le fil d'or électro-positif et le blanchit. Pour s'assurer que cette coloration est due au mercure, il ne reste qu'à volatiliser le métal dans un tube de réduction, au moyen de la lampe à émailleur.

Quant à la destruction des matières organiques, MM. Flandin et Danger ont dû apporter quelques modifications dans l'usage de l'acide sulfurique. Ils liquéfient à la température de 100 degrés environ les matières animales par le tiers ou la moitié de leur poids d'acide sulfurique monohydraté, selon la méthode ordinaire. Cette liquéfaction opérée, ce qui n'exige qu'une heure et demie à deux heures au plus, ils retirent la capsule du feu et lui laissent subir un certain degré de refroidissement. Alors, après avoir placé le vase au-dessous d'une cheminée d'un bon tirage, pour garantir l'opérateur contre le dégagement des gaz, ils versent par fragments, dans le liquide noir de la carbonisation, du chlorure de chaux saturé, en agitant le mélange avec une spatule de verre. Au fur et à mesure que la matière s'épaissit en blanchissant, on y ajoute de l'eau distillée qui favorise l'action du chlore, et l'on ne s'arrête dans cette manipulation que lorsqu'on a jugé à l'œil que le liquide à séparer par le filtre est presque incolore. La quantité de chlorure de chaux à employer sera toujours, à très-peu près, dans le rapport de la proportion d'acide sulfurique nécessaire à la parfaite liquéfaction des matières animales. Pour 100 grammes de foie, en raison de la bile et des graisses que contient cet organe, il faut quelquefois jusqu'à 50 grammes d'acide sulfurique et 50 grammes de chlorure de chaux; mais on est rare-

ment obligé de dépasser cette proportion. La matière blanchie et amenée à l'aspect d'une terre calcaire, est humectée intimement à froid avec de l'alcool absolu. Pour être plus sûr d'atteindre le composé mercuriel, on l'étend d'eau distillée, et l'on filtre en lavant le précipité à diverses reprises. Si le liquide est trop abondant, on le concentre par évaporation, après quoi on le soumet dans l'appareil décrit à l'action d'un courant galvanique.

431. — Note sur un empoisonnement par l'arsenic.

On trouve dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LII, p. 141, au sujet de l'empoisonnement par l'arsenic, une indication qui mériterait bien d'être prise en considération.

L'auteur emploie l'acide nitrique pour détruire les matières desséchées, et il ajoute : ce procédé est dans tous les cas préférable à la méthode de combustion par l'acide sulfurique qui expose l'opérateur à perdre une partie de l'arsenic à l'état de chlorure, par la décomposition des chlorures alcalins contenus dans le cadavre.

Cette même note signale la présence de l'arsenic dans une huile phosphorée qui avait été administrée.

L'huile qui restait dans l'officine contenait jusqu'à $\frac{1}{2}$ pour 100 d'arsenic.

432. — Recherches sur les volumes spécifiques ou atomiques; par M. Isidore Pierre (*Thèse soutenue à la Faculté des Sciences de Paris*).

La thèse de M. Pierre résume très-bien les différents travaux publiés depuis quelques années sur la question délicate des volumes moléculaires ; elle nous a semblé tout à fait propre à donner une juste idée de l'état de nos connaissances sur cette partie de la chimie.

« Il y a environ vingt ans, dans le premier volume de son excellent *Traité de Chimie appliquée aux arts*, M. Dumas avait fait d'ingénieuses remarques sur l'identité presque absolue que l'on observe pour plusieurs groupes de corps simples, entre les quotients de leurs équivalents respectifs par leurs poids spécifiques.

« Ce qu'il y avait de remarquable dans ces rapprochements, c'est que ces groupes divers se composaient, en général, de corps simples isomorphes, et M. Dumas avait été amené à en conclure que les corps simples isomorphes ont, en général, le même volume atomi-

que ou spécifique (1) ou, plus généralement, des volumes spécifiques qui sont entre eux dans des rapports très-simples.

« Entraîné, sans doute, dans des études plus positives, M. Dumas se contenta d'indiquer en passant ce sujet d'études, qui pouvait devenir le germe d'intéressantes découvertes.

« MM. Avogadro et Persoz ont aussi consacré quelques-uns de leurs nombreux travaux à l'étude de cette partie de la physico-chimie moléculaire.

« Enfin, depuis cinq ou six ans, MM. Schroëder et Kopp ont repris cet intéressant sujet, et les résultats de leurs recherches ont été consignés dans les divers Mémoires publiés soit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, soit dans les *Annales de Poggendorf*, soit dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*.

« Pour faciliter la discussion de ces résultats, nous examinerons successivement les volumes spécifiques :

1° Des corps simples ;

2° Des corps composés solides ;

3° Des corps composés liquides.

Volumes spécifiques des corps simples.

« Les divers savants qui se sont occupés de recherches sur les volumes spécifiques ont tâché de réunir les corps simples en groupes ayant à peu près le même volume spécifique, et les groupes les mieux caractérisés sont les suivants :

1° Chlore, brome, iode, cyanogène (2) ; volume spécifique compris entre 159,5 et 166,4 ; le premier et le dernier sont supposés à l'état liquide ;

2° Chrome, molybdène, tungstène ; volume spécifique, 69 environ ;

3° Cobalt, cuivre, manganèse, fer, nickel ; volume spécifique, 44 environ ;

4° Platine, palladium, zinc, osmium, iridium ; volume spécifique, 57 environ.

(1) On a généralement donné le nom de volume atomique ou celui de volume spécifique au quotient de l'équivalent d'un corps par son poids spécifique.

(2) Le cyanogène a été placé à côté du chlore, du brome et de l'iode, parce qu'il se comporte dans presque toutes ses combinaisons comme un corps élémentaire.

« La plupart des autres corps simples, ou ne sont pas assez bien connus à l'état de liberté, ou sont très-difficiles à rattacher à l'un de ces groupes, ou à grouper entre eux. Cependant nous ferons remarquer que le volume spécifique de l'argent est double de celui de l'or, et que le volume spécifique du potassium est double de celui du sodium.

« Nous ajouterons, au sujet du premier groupe, que les corps dont il est ici question ne sont pas au même état, puisque l'iode est à l'état solide tandis que les trois autres sont à l'état liquide. Ceux d'entre eux qui ont été liquéfiés, comme le chlore et le cyanogène, ne l'ont pas été sous la même pression, et, par suite, il est possible qu'ils aient des coefficients de dilatation très-différents.

« Le principe des conclusions que l'on peut tirer des rapprochements qui précèdent ne peut donc être considéré que comme une approximation dont les limites ne sont pas encore connues.

« Il faudrait donc, pour tous les corps que l'on voudrait comparer sous ce point de vue, connaître la loi de leur dilatation, et, en outre, les températures auxquelles on devrait établir la comparaison de leurs volumes spécifiques.

« Divers chimistes ont proposé, pour les corps solides, la température de leur fusion et les températures à égales distances de leur fusion; et pour les liquides, la température de leur ébullition et les températures équidistantes de leurs températures d'ébullition respectives.

« La première hypothèse revient à dire que la dilatation d'un corps simple solide de 0 à θ degrés est la même que celle d'un autre corps simple du même état, de $(T - t)$ à $(T - t + \theta)$, t désignant le point de fusion de l'un et T celui de l'autre.

« Pour les corps qui n'ont pas le même volume spécifique, M. Kopp admet que la différence est constante pour des températures correspondantes, ce qui revient à dire que le produit du volume spécifique par le coefficient de dilatation est constant pour tous les corps, à toutes les températures correspondantes, en admettant comme températures correspondantes pour les solides les températures équidistantes des températures de fusion.

« En effet, soient

$$\frac{P}{d} \text{ et } \frac{P'}{d'}$$

les volumes spécifiques de deux corps simples solides à leurs tem-

pératures d'ébullition, n leur différence (qui peut être nulle) pour des températures correspondantes, on aura donc

$$\frac{P}{d} - \frac{P'}{d'} = n;$$

mais si les températures équidistantes des températures de fusion sont des températures correspondantes, et que la différence de leurs volumes spécifiques reste constante à des températures inférieures de t degrés aux températures d'ébullition, on aura, en appelant k et k' les coefficients de contraction respectifs des deux corps en question,

$$\frac{P}{d}(1 - kt) - \frac{P'}{d'}(1 - k't) = n;$$

d'où

$$(1) \qquad \frac{P}{d} kt = \frac{P'}{d'} k't,$$

et par suite,

$$(2) \qquad \frac{P}{d} k = \frac{P'}{d'} k.$$

« Il résulterait, de ce qui précède, que les volumes spécifiques des corps simples éprouvent la même contraction pour des intervalles thermométriques correspondants [*voir* formule (1)]; ou bien, pour ces intervalles, ils ont des coefficients de contraction en raison inverse de leurs volumes spécifiques [*voir* formule (2)].

« Pour quelques métaux, cette loi ne se vérifierait qu'en prenant, au lieu du volume spécifique entier, un multiple ou un sous-multiple simple. Ainsi, pour le plomb, il faudrait prendre $\frac{1}{2}$, pour l'argent $\frac{1}{3}$, etc.

« Nous manquons, jusqu'à ce jour, de données suffisantes pour vérifier d'une manière sérieuse l'exactitude de cette loi.

« Il serait important de déterminer avec précision la température de fusion d'un certain nombre de métaux et la variation de leur dilatation avec la température.

« J'ai déjà commencé sur ce sujet plusieurs séries d'expériences; mais les résultats sont encore trop incomplets, pour qu'il me soit permis de résoudre la question présentement.

« Ajoutons encore que plusieurs corps simples sont polymorphes,

comme le soufre, et qu'ils sont susceptibles d'avoir plusieurs poids spécifiques différents, et, par suite, plusieurs volumes spécifiques différents, entre lesquels il est difficile de choisir.

« On serait donc obligé d'appliquer les mêmes lois au volume spécifique qui se rapporte à chacune des formes, pour en vérifier l'exactitude.

Volumes spécifiques des corps composés solides.

« Il doit exister nécessairement une dépendance entre le volume spécifique d'un corps composé et ceux des divers éléments qui le constituent; mais on peut dire que toute théorie qui aurait pour objet de déduire la formule d'un composé de la considération des volumes spécifiques, dans l'état actuel de la science, pécherait essentiellement par la base, attendu que les volumes spécifiques, ou du moins les éléments de leur détermination, offrent encore trop d'incertitude, et, sous ce rapport, il reste encore beaucoup à faire.

« On arriverait, en général, en s'appuyant sur les données actuelles, à des formules très-compliquées, qui offriraient de trop grandes différences avec celles que l'on déduit de l'analyse.

« Désignons par A le poids atomique d'un corps simple ou composé, par B celui d'un autre corps simple ou composé, par a et b leurs densités respectives observées, par α et β leurs volumes spécifiques, par c la densité de la combinaison de ces deux corps, par γ son volume spécifique

$$\frac{A + B}{c}.$$

On n'a presque jamais $\gamma = \alpha + \beta$; mais, en général, $\gamma = \alpha_1 + \beta_1$, α_1 et β_1 étant les volumes spécifiques inconnus avec lesquels A et B entrent dans la combinaison. α_1 peut être égal à α, ou $\beta_1 = \beta$ sans que les deux égalités existent simultanément. α_1 peut varier d'un composé à un autre, ou plus généralement d'une classe de composés à une autre.

« Le problème est, en général, indéterminé, et l'on ne peut espérer de solution si l'on n'examine qu'une seule combinaison isolée. Mais il n'en sera plus de même si l'on considère comparativement des classes entières de combinaisons analogues.

« Nous distinguerons, dans les composés analogues, la partie constituante commune et les parties constituantes correspondantes.

« D'après MM. Kopp et Schroëder, dans ces combinaisons analogues, qui sont généralement des combinaisons isomorphes, la partie constituante commune entre ordinairement avec le même volume spécifique dans toutes. C'est ainsi, ajoutent les mêmes savants, que les volumes spécifiques de CdO, ZnO, HgO, PbO, CuO surpassent du même nombre ceux de Cd, Cu, Hg, Pb, Zn; et comme ces métaux, ainsi que l'antimoine, l'argent, le bismuth, le chrome, le cobalt, l'étain, le fer, le manganèse, le molybdène, le nickel, l'or, le platine, le titane et le tungstène, entrant dans des combinaisons semblables, donnent naissance à des composés dont le volume spécifique surpasse de la même quantité les volumes spécifiques de ces métaux, on est porté à admettre que ces métaux conservent, dans ces combinaisons, leurs volumes respectifs primitifs.

« Dès lors, il est permis de conclure, disent les mêmes savants, que, si ces composés analogues sont des oxydes, l'oxygène y entre avec un volume spécifique propre représenté par la différence entre le volume spécifique de l'oxyde et celui du métal.

« Ce volume spécifique propre de l'oxygène varie pour chaque classe d'oxydes. M. Kopp croit avoir démontré que les diverses valeurs de ce volume spécifique propre de l'oxygène sont entre elles dans des rapports simples, comme les nombres 16, 32, 64, et qu'il doit exister, pour les composés binaires analogues dont l'élément commun est autre que l'oxygène, des rapports simples aussi, entre les diverses valeurs du volume spécifique propre de cet élément commun.

« Nous ferons observer, relativement aux oxydes, que l'on trouve quelquefois, pour la valeur du volume spécifique propre de l'oxygène de ces composés, des différences qui peuvent s'élever jusqu'à 20 et 25 pour 100 entre le calcul et l'expérience, comme cela arrive notamment pour le protoxyde de manganèse. On comprend aisément que de pareilles différences modifient considérablement les rapports des nombres 16, 32, 64. Ajoutons encore que les métaux alcalins, alcalino-terreux ne suivent pas cette loi, ni l'ammonium non plus, et qu'en général on ne voit pas trop le rapport qui peut exister entre le volume spécifique hypothétique, que l'on admet pour ces métaux, et leur volume spécifique vrai ou primitif; car il n'existe pas de rapport simple entre eux.

« Enfin, dans les corps polymorphes, comme le carbonate de chaux, le métal, où peut-être tous les éléments du composé pourraient

avoir à la fois plusieurs volumes spécifiques différents dans le même composé chimique.

« Examinons maintenant les applications que l'on a faites des volumes spécifiques aux composés isomorphes, c'est-à-dire aux composés qui, formés d'un même nombre d'éléments simples, affectent la même forme cristalline.

« On a cherché à établir que *des corps simples sont isomorphes lorsque, dans les mêmes limites de température, ils ont à peu près le même volume spécifique, et que des corps composés sont isomorphes lorsque leurs éléments analogues y sont contenus dans le même état de condensation, auxquels cas ils ont sensiblement le même volume spécifique; et que des composés ayant simplement le même volume spécifique sont, par cette seule raison, isomorphes, bien qu'il n'existe que peu ou point d'analogie dans leur composition, et que leurs éléments ne soient pas isomorphes.*

« Il est extrêmement probable qu'il existe des relations définies entre le volume spécifique et la forme cristalline dans les corps composés; mais, soit que jusqu'à présent on n'ait pas déterminé avec une précision suffisante les équivalents de ces corps et leurs poids spécifiques, soit qu'on n'ait pas déterminé ces derniers dans des conditions exactement ou suffisamment comparables, il est certain que l'on observe entre les volumes spécifiques de composés de cette nature, des différences qui peuvent s'élever jusqu'à 20, 30 et même 35 pour 100.

« Ainsi, l'alumine et le peroxyde de chrome, que l'on considère comme isomorphes, présentent une différence de volume spécifique qui s'élève à plus de 19 pour 100.

Le corindon Al^2O^3 a pour volume spécifique....	$\frac{642,33}{402,30} = 159,67$
Le peroxyde de chrome Cr^2O^3 a pour volume spécifique.....	$\frac{1003,6}{5,21} = 192,63$
Le carbonate de chaux, spath d'Islande, a pour volume spécifique.....	$\frac{682,46}{2,721} = 232,43$
Le carbonate de zinc.....	$\frac{779,67}{4,5} = 173,26$

« La différence s'élève à plus de 35 pour 100.

« Hâtons-nous de dire néanmoins que, dans les corps isomorphes préparés artificiellement dans un grand état de pureté, comme les aluns, les différences qu'on observe entre les volumes spécifiques

sont beaucoup plus faibles et peuvent rentrer sensiblement dans les limites des erreurs que l'on peut commettre dans la détermination des divers éléments de ces volumes spécifiques.

« Quant aux températures que l'on doit considérer comme correspondantes, c'est-à-dire comme températures auxquelles les volumes spécifiques sont comparables, il serait assez difficile, en pratique, de prendre les températures équidistantes des points de fusion, attendu que la plupart des corps composés s'altèrent avant d'arriver à fondre. C'est probablement une des causes qui entraveront longtemps encore la précision qu'on chercherait à apporter dans la détermination de leurs volumes spécifiques.

Volumes spécifiques des liquides composés.

« Les liquides composés d'origine inorganique sont très-peu nombreux, et leurs propriétés physiques ont été peu étudiées : aussi les savants qui se sont occupés des volumes spécifiques des liquides avaient-ils en vue principalement les liquides d'origine organique, et ce n'est que par extension qu'ils ont cherché à faire aux liquides inorganiques l'application des lois qu'ils avaient cru observer sur les autres.

« Certains liquides présentent une analogie de composition et de propriétés qui rappellent l'isomorphie des corps solides. Dans quelques autres, avec une même composition empyrique, on observe, dans les propriétés physiques et chimiques, des différences plus ou moins considérables, que l'on attribue à des différences de condensation des éléments qui les constituent.

« Cette propriété, analogue à la polymorphie des corps solides, constitue ce qu'on appelle *isomérie*.

« Supposons que l'on ait disposé par colonnes plusieurs séries de combinaisons organiques liquides analogues, dans l'ordre suivant :

$$\begin{array}{llll} A + \alpha, & B + \alpha, & C + \alpha, & D + \alpha, \ldots \\ A + \beta, & B + \beta, & C + \beta, & D + \beta, \ldots \\ A + \gamma, & B + \gamma, & C + \gamma, & D + \gamma, \ldots \\ A + \delta, & B + \delta, & C + \delta, & D + \delta, \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{array}$$

A, B, C représentant certains radicaux simples ou composés, comme le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène, etc., ou certains

acides, comme l'acide acétique, l'acide benzoïque, l'acide formique, etc. ; α, β, γ représentant soit de l'hydrogène, de l'éthyle, du méthyle, etc., soit de l'oxyde d'éthyle, de l'oxyde de méthyle, etc.

« Suivant M. Kopp, *connaissant les volumes spécifiques d'une seule série horizontale et d'une seule série verticale, on peut en déduire tous les autres. Connaissant les volumes spécifiques d'une série horizontale ou verticale, il suffira de connaître le volume spécifique d'une seule combinaison contenue dans une autre série horizontale ou verticale, pour en déduire les volumes spécifiques de toutes les substances contenues dans cette dernière série ; ce qui revient à dire que dans ces composés analogues, les radicaux simples ou composés qui en font partie conservent le même volume spécifique.*

« En désignant par $(A+\alpha)_{vs}$, $(A+\beta)_{vs}$, etc., les volumes spécifiques des composés $A+\alpha$, $A+\beta$, etc., on déduit des principes précédemment admis :

$$(A+\alpha)_{vs} - (A+\beta)_{vs} = (B+\alpha)_{vs} - (B+\beta)_{vs},$$
$$(A+\beta)_{vs} - (A+\gamma)_{vs} = (C+\beta)_{vs} - (C+\gamma)_{vs},$$
$$(A+\alpha)_{vs} - (B+\alpha)_{vs} = (A+\beta)_{vs} - (B+\beta)_{vs},$$
$$(A+\beta)_{vs} - (C+\beta)_{vs} = (A+\gamma)_{vs} - (C+\gamma)_{vs},$$

. . . . . .

« Entre autres conséquences de ces équations, M. Kopp en déduit les suivantes :

1° *Le volume spécifique d'un acide monohydraté est toujours moindre de* 534 *que celui de la combinaison correspondante d'éthyle.* (Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IV, p. 493.)

2° *Le volume spécifique d'un acide monohydraté est toujours moindre de* 300 *que celui de la combinaison correspondante de méthyle* (*ibid.*, p. 494).

3° Comme conséquence immédiate de ces deux lois, *le volume spécifique d'une combinaison d'éthyle surpasse toujours de* 234 *celui de la combinaison correspondante de méthyle* (*ibid.*, p. 495).

« Dans les exemples cités par M. Kopp à l'appui de la première loi, nous trouvons, pour l'éther succinique, une densité calculée qui diffère de 0,0452 de la densité observée ; une pareille différence re-

présente la dilatation du liquide pour un intervalle de température qui peut s'élever à 35 ou 40 degrés. C'est donc une erreur possible de 35 ou 40 degrés dans la détermination des températures correspondantes, si l'on admet avec M. Kopp que les températures correspondantes pour les liquides sont les températures équidistantes des températures d'ébullition.

« Nous trouvons des différences encore plus grandes dans les exemples qu'il cite à l'appui de la deuxième loi : c'est ainsi qu'on observe entre le poids spécifique calculé de l'acide sulfaméthylique et son poids spécifique observé, une différence de 0,070.

« Enfin, dans les exemples cités à l'appui de la troisième loi, nous trouvons de plus grandes différences encore : le mucate d'oxyde de méthyle, par exemple, offre entre la densité trouvée et la densité calculée d'après cette loi, une différence qui s'élève presque au tiers de la densité trouvée.

« Le poids spécifique calculé du subérate de méthyle diffère de 0,0664 du poids spécifique observé.

« Comme un certain nombre de composés paraissent venir, approximativement du moins, à l'appui de ces trois lois, on est porté à attribuer à des erreurs de déterminations expérimentales les différences que l'on observe ainsi.

« Des recherches sur la dilatation des liquides, qui font l'objet d'un autre Mémoire, nous permettront peut-être de faire une comparaison plus rigoureuse des volumes spécifiques de quelques-uns des liquides qui devraient satisfaire aux lois précédemment énoncées.

« L'alcool et l'esprit-de-bois, le bromure d'éthyle et celui de méthyle, l'iodure d'éthyle et celui de méthyle sont des composés analogues d'éthyle et de méthyle; ils doivent donc satisfaire à la troisième loi formulée par M. Kopp, si cette loi est générale.

« Pour éviter les difficultés relatives au choix des températures correspondantes, nous prendrons tous ces liquides à leurs températures d'ébullition respectives :

La densité de l'alcool à 78°,3 est 0,74536 ;

Son volume spécifique à cette température. est. .	771	Différ., 240
La densité de l'esprit-de-bois à 66°,3 est 0,75362 ;		
Son volume spécifique à cette température. est.	531	

Le bromure d'éthyle à 40°,7 a pour densité 1,39133 ;		
Son volume spécifique à cette température. est.	979	Différ., 252
La densité du bromure de méthyle à 13° est 1,63253 ;		
Son volume spécifique à cette température. est.	727	
La densité de l'iodure d'éthyle à 70 degrés est 1,81488 ;		
Son volume spécifique à cette température. est.	1073	Différ., 220
La densité de l'iodure de méthyle à 43°,8 est 2,07841 ;		
Son volume spécifique à cette température. est.	853	

« On voit, par les exemples qui précèdent, que la différence des volumes spécifiques des composés analogues d'éthyle et de méthyle n'est pas toujours constante, puisqu'elle peut présenter des variations de 15 pour 100. Nous pensons que ces variations et celles que nous avons déjà remarquées précédemment sont bien considérables pour que l'on puisse avoir pleine confiance dans les conclusions de M. Kopp, et pour que ces conclusions puissent avoir une utilité pratique.

« M. Kopp déduit encore, du principe qu'il a primitivement admis, que *si, dans une combinaison organique, x atomes d'hydrogène sont remplacés par x atomes de chlore, le volume spécifique se trouve augmenté de x* 80. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IV, p. 494 et 497.)

« Mais ici encore on trouve de notables différences entre les densités calculées d'après cette loi et les densités expérimentales.

« Cette différence s'élève à 11 pour 100 pour l'éther bichloré $C^4H^3Cl^2O$.

« Elle s'élève à environ 10 pour 100 pour le chlorure de carbone correspondant à l'éther C^2H^3O.

« La différence est presque nulle pour le chlorure d'éthyle, car la densité de ce composé, calculée d'après la loi, est 0,900, nombre qui diffère extrêmement peu de celui que j'ai trouvé par expérience.

« Comme la plupart des autres nombres calculés par M. Kopp pour venir à l'appui de sa loi étaient basés sur des données un peu incertaines, on ne peut rien confirmer ni rien infirmer à cet égard, tant qu'on n'aura pas déterminé avec soin la densité et la dilatation d'un grand nombre de ces liquides parfaitement purifiés.

« M. Kopp admet encore que chaque radical qui entre dans une combinaison organique y représente une certaine fraction constante de la température d'ébullition de cette combinaison ; en d'autres termes, que l'introduction ou la suppression dans un composé d'un équivalent de ce radical, correspond à un accroissement ou à une diminution d'un nombre constant de degrés dans la température d'ébullition, c'est-à-dire qu'en désignant par $t\ (A+\alpha)$, $t\ (A+\beta)$,... les températures d'ébullition des composés $A+\alpha$, $A+\beta$,... on doit avoir les relations suivantes :

$$t(A+\alpha) - t(A+\beta) = t(B+\alpha) - t(B+\beta),$$
$$t(A+\beta) - t(A+\gamma) = t(A+\beta) - t(C+\gamma),$$
$$t(A+\alpha) - t(B+\alpha) = t(A+\beta) - t(B+\beta),$$
$$t(A+\beta) - t(C+\beta) = t(A+\gamma) - t(C+\gamma);$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

et ainsi de suite.

« Il déduit de ces relations, une fois admises, les lois suivantes :

1° *La combinaison de toutes les combinaisons d'éthyle est de 18 degrés plus élevée que celle des combinaisons analogues de méthyle.*

« M. Schroëder suppose la différence égale à 16 degrés; mais il admet que cette différence devient double lorsque la condensation des éléments est double.

« Parmi les exemples cités par M. Kopp à l'appui de cette proposition, nous voyons que les éthers benzoïques ne présentent qu'une différence de 11 degrés, d'après les expériences de MM. Dumas, Péligot et Boullay. D'après mes propres expériences, l'alcool et l'esprit-de-bois ont une différence de 12 degrés dans leur température d'ébullition; les bromures d'éthyle et de méthyle, une différence de 27°,7 ; les iodures, une différence de 26°,2.

« On peut donc trouver parmi les composés les mieux étudiés d'éthyle et de méthyle des composés analogues dont les températures d'ébullition aient une différence de plus de 50 pour 100 supérieure à celle qu'indique M. Kopp, et ces différences peuvent présenter des variations de plus de 150 pour 100 par rapport à la plus petite d'entre elles.

2° *Le point d'ébullition d'un acide monohydraté est de 45 degrés plus élevé que celui de la combinaison d'éthyle correspondante.* M. Schroëder admet 46 degrés pour cette différence.

« M. Kopp fait observer lui-même que *cette loi est sujette à de pe-*

tites irrégularités, attendu que parmi les nombres cités à l'appui on trouve 46 degrés, 45°, 1, 21 et 20 degrés, c'est-à-dire des nombres qui varient plus que du simple au double.

3° Comme conséquence des deux lois précédentes, *la température d'ébullition d'un acide monohydraté surpasse de* 63 *degrés celle de la combinaison correspondante de méthyle.*

« Si nous examinons les nombres cités à l'appui de cette loi, nous trouvons : pour l'éther benzo-méthylique, une différence de 22 degrés ou de 35 pour 100 entre le résultat du calcul et celui de l'expérience directe.

« Enfin M. Kopp annonce encore que *la substitution de x atomes de chlore à la place de x atomes d'hydrogène fait monter la température d'ébullition de x* 12 *degrés.*

« Or, d'après M. Kopp lui-même, on trouve dans la série des composés chlorés dérivés de l'éther ordinaire, des nombres qui varient depuis 15°,2 jusqu'à 26°,5, au lieu de 12 degrés. Or, il est facile de voir que ces nombres diffèrent entre eux de plus de 75 pour 100, et le dernier diffère de plus de 115 pour 100 du nombre admis par M. Kopp.

« On voit qu'une discussion un peu sévère des propositions énoncées par M. Kopp nous apprend que, dans l'état actuel de la science, on ne peut même pas, dans un grand nombre de cas, les considérer comme des approximations réelles. Du reste, M. Kopp en convient lui-même, et nous pensons avec lui que son travail mérite néanmoins l'attention des savants qui s'occupent de recherches de physico-chimie moléculaire.

« De ce que les résultats de l'expérience présentent quelquefois des écarts considérables par rapport à ceux des théories qu'on a proposées, il ne faut pas en conclure qu'il n'existe aucun rapport déterminable entre la constitution moléculaire des corps et leurs propriétés physiques; mais nous pensons que ces rapports sont moins généraux et moins simples que M. Kopp n'est porté à le croire. Il est indispensable de déterminer préalablement, avec toute la précision possible, tous les éléments physiques de la question. Alors seulement il sera possible de définir ces relations avec quelque exactitude, et d'en tirer véritablement un parti pratique dans les questions qui se rattachent à la chimie moléculaire.

« Dans des recherches plus récentes, MM. Kopp et Schroëder ont repris la question des températures correspondantes pour les liquides,

c'est-à-dire des températures auxquelles il convient de comparer leurs volumes spécifiques.

« Ils ont proposé successivement les températures équidistantes des températures d'ébullition et les températures d'égales forces élastiques de vapeur.

« Comme nous ne connaissons guère la loi de la variation des forces élastiques des vapeurs des liquides, ces deux savants ont admis que les températures d'égales forces élastiques diffèrent très-peu des températures équidistantes des températures d'ébullition.

« Cette hypothèse peut n'être pas très-éloignée de la vérité pour des liquides analogues ; mais il est certain, d'après des expériences déjà anciennes de M. Despretz, qu'elle n'est généralement pas l'expression de la vérité.

« Quoi qu'il en soit, nous suivrons M. Kopp dans la comparaison qu'il fait des volumes spécifiques des liquides aux températures qu'il considère comme correspondantes.

« M. Kopp admet que, lorsqu'une combinaison liquide varie de volume spécifique par un effet de variation de température, chacun de ses éléments varie précisément suivant la même loi, et conserve toujours le même volume spécifique dans les différents liquides dont il fait partie, pourvu que l'on prenne ces liquides aux températures correspondantes.

« Si les choses se passent de cette manière, il sera possible de déterminer le volume spécifique de ces éléments.

« Considérons d'abord le carbone, l'oxygène et l'hydrogène, éléments constituants de la plus grande partie des liquides d'origine organique.

« MM. Kopp et Schroëder ne sont pas tout à fait d'accord sur les résultats numériques de la détermination des volumes spécifiques des corps élémentaires, bien qu'ils suivent à peu près la même marche pour les obtenir. Leur point de départ commun est que, d'après les expériences de M. Gay-Lussac et les observations de M. Persoz, le volume spécifique de l'alcool est la somme des volumes spécifiques de l'éther et de l'eau, en prenant pour ces trois liquides les volumes spécifiques à des températures correspondantes.

« Mais, comme il est assez difficile de rendre exactement compte de la manière dont procède M. Schroëder, et qu'on ne trouve pas dans ses Mémoires d'explications suffisantes, nous suivrons exclusivement M. Kopp.

« M. Kopp a remarqué que, si deux composés ne diffèrent qu'en ce que l'oxygène de l'un est remplacé par l'hydrogène de l'autre (comme l'acide acétique monohydraté $C^4H^4O^4$ et l'alcool $C^4H^6O^2$, l'acide formique monohydraté $C^2H^2O^4$ et l'esprit-de-bois $C^2H^4O^2$, et généralement les corps analogues à l'alcool qui, sous l'influence des alcalis, perdent H^2 et gagnent O^2), ces deux composés ont le même volume spécifique à des températures correspondantes, et, sous ce rapport, M. Kopp est d'accord avec M. Schroëder. Ils en ont conclu l'un et l'autre que le volume spécifique de 1 équivalent d'oxygène est égal à celui de 1 équivalent d'hydrogène.

« Nous ferons cependant observer que les principes sur lesquels ils se fondent pour tirer cette conclusion ne sont pas irréprochables, et que ce qu'ils considèrent comme de petites différences représenterait la dilatation de l'un quelconque de ces liquides pour un intervalle de 10 à 12 degrés ou même davantage.

« Pour déterminer le volume spécifique du carbone et ceux de l'oxygène et de l'hydrogène, M. Kopp pose les équations suivantes :

$4(C)_{vs} + 6(H)_{vs} + 2(O)_{vs} = 780$ déduit des expériences de M. Gay-Lussac.

$4(C)_{vs} + 5(H)_{vs} + (O)_{vs} = 663$ déduit des expériences de M. Gay-Lussac.

$$(H) = (O)_{vs};$$

d'où :

$$(H)_{vs} = (O)_{vs} = 58{,}5 \text{ et } (C)_{vs} = 78.$$

L'équation de vérification

$$(HO)_{vs} = H_{vs} + (O)_{vs} = 780 - 663 = 117$$

donne effectivement,

$$(H)_{vs} = (O)_{vs} = 58{,}5.$$

« Ces nombres étant connus, il est facile de déterminer les volumes spécifiques du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, etc., que d'ailleurs on pourrait déterminer directement, comme vérification.

« M. Kopp propose ensuite, pour représenter le volume spécifique d'un liquide formé de a équivalents d'oxygène, b équivalents d'hy-

drogène, c équivalents de carbone, d équivalents de chlore, e équivalents de soufre, etc., à une température distante de D degrés de la température d'ébullition de ce liquide, la formule

$$(k) \quad V = (6a + 6b + 8c + 14d + 15e + \ldots\ldots)(9{,}75 - 0{,}01\,D).$$

« Le volume spécifique d'un autre liquide formé de a équivalents d'oxygène, b équivalents d'hydrogène, c de carbone, etc., à D degrés de la température d'ébullition, sera

$$V_1 = (6a_1 + 6b_1 + 8c_1 + \ldots\ldots)(9{,}75 - 0{,}01\,D).$$

La comparaison de ces deux équations donne

$$(h) \qquad \frac{V}{V_1} = \frac{6a + 6b + 8c + \ldots\ldots}{6a_1 + 6b_1 + 8c_1 + \ldots\ldots};$$

c'est-à-dire qu'à des températures équidistantes des températures d'ébullition, le rapport des volumes spécifiques de deux liquides quelconques serait constant.

« La formule fondamentale (k) me paraît inadmissible pour plusieurs raisons :

1° Elle admet que les équivalents des corps simples différents se dilatent de la même manière, ce qui est bien loin d'être démontré;

2° Elle suppose que les liquides isomères se dilatent exactement de la même manière pour des intervalles de température correspondants, ce qui n'est pas démontré non plus ;

3° Elle suppose que tous les liquides composés éprouvent, à partir de leur température d'ébullition, une diminution de volume spécifique proportionnelle à l'abaissement de la température au-dessous du point d'ébullition ; ce qui revient à dire que pour des intervalles correspondants de température, les volumes spécifiques de tous ces liquides diminuent de la même fraction de leur valeur; en d'autres termes, pour ces intervalles, le rapport du volume spécifique à la diminution qu'il éprouve devrait être une quantité constante, ce qui n'est nullement démontré.

« L'équation (h) est incompatible avec l'expression de cette loi, qu'il existe entre les composés analogues d'éthyle et de méthyle, etc., une différence constante de volume spécifique ; car on ne peut avoir en même temps

$$\frac{V}{V_1} = m,$$

m désignant une quantité constante, et $V - V_1 = n$, n désignant aussi une quantité constante, car la dernière équation donne

$$\frac{V}{V_1} = 1 + \frac{n}{V_1},$$

dans laquelle le premier membre est constant, quelle que soit la température, pourvu que l'on prenne des températures correspondantes pour V et V_1; tandis que le second membre contient le terme

$$\frac{n}{V_1},$$

qui varie avec la température à laquelle on considère V_1.

« Appliquons la formule fondamentale

$$V = (6a + 6b + 8c \ldots\ldots)(9{,}75 - 0{,}01\ D)$$

aux liquides mêmes qui ont servi à l'établir.

« Pour l'eau nous avons :

$$a = 1,\ b = 1,\ c = 0 \ldots ;\ \text{à 100 degrés, } D = 0.$$

Nous devons avoir :

$$V = (6 + 6)9{,}75 = 117.$$

L'expérience directe donne :

$$V = \frac{112{,}5}{0{,}95875} = 117{,}3.$$

A 0 degré, la formule donne :

$$V = (6 + 6)(9{,}75 - 1) = 105.$$

L'expérience directe donne : 112,6.
Différence, 7,6 ; 7 pour 100.
Pour l'alcool, on a :

$$a = 2,\ b = 6,\ c = 4,\ d = 0, \text{ etc.}$$

A 78°,3, le volume spécifique est, d'après la formule :

$$V = (6 \times 2 + 6 \times 6 + 8 \times 4)\,(9{,}75) = 780,$$

puisque $D = 0$.

Mais l'expérience directe donne :

$$V = 771.$$

A 0 degré, la formule donne :

$$V = 717{,}36.$$

L'expérience :

$$V = 715{,}4.$$

Pour l'éther hydrique (oxyde d'éthyle) :

$$a = 1,\ b = 5,\ c = 4,\ d = 0, \text{ etc.}$$

A 35°,5, température de son ébullition, la formule donne :

$$V = (6 + 6 \times 5 + 8 \times 4)\,(9{,}75) = 663,$$

ce qu'alors :

$$D = 0.$$

'expérience directe donne :

$$V = \frac{462{,}5}{0{,}6957} = 664{,}8.$$

A 0 degré, la formule donne :

$$V = 638{,}9.$$

L'expérience donne :

$$V = 628{,}6.$$

« Pour des températures plus éloignées des températures d'ébullition, les différences sont encore plus considérables.

« Enfin, pour d'autres liquides on trouve que la formule représente encore moins exactement les résultats de l'expérience.

« Comme les nombres qui ont servi à déterminer les valeurs de $(O)_{cs}$, $(H)_{cs}$ et $(C)_{cs}$ n'étaient qu'approximatifs, on pourrait croire que les différences que l'on trouve entre les résultats donnés par la

formule et ceux de l'expérience doivent être attribuées, en grande partie, à cette circonstance.

« Pour lever, autant que possible, les doutes qu'on pourrait conserver à ce sujet, nous allons discuter, guidés par l'expérience directe, les principes mêmes d'après lesquels ont été établies les équations fondamentales qui ont servi à déterminer $(O)_{vs}$, $(H)_{vs}$ et $(C)_{vs}$.

« Est-il vrai que l'eau et l'éther soient combinés sans condensation pour former de l'alcool, de telle sorte que le volume spécifique de ce dernier soit constamment égal à la somme des volumes spécifiques des deux autres, pourvu que l'on considère ces trois liquides à des températures correspondantes ?

« Prenons d'abord les liquides à leurs températures d'ébullition respective :

Le volume spécifique de l'éther à 35°,5 est.	664,8	Somme, 782, 1
Celui de l'eau à 100 degrés.	117,3	
Celui de l'alcool devrait être, à 78°,3.	782,1	Différ., 11,1
L'expérience directe donne.	771,0	env. 1,5 p. 100
A 0 degré, le volume spécifique de l'éther est	628,6	Somme, 743,3
A 64 degrés, celui de l'eau est $\frac{112,5}{0,98055}$	114,7	
Celui de l'alcool à 42°,8 devrait être.	743,3	Différ., 4,3
L'expérience directe donne	739,0	env. 0,6 p. 100
A 15°36, le volume spécifique de l'éther est $\frac{462,5}{0,75274}$.	614,4	Somme, 728,1
A 49°,14, le volume spécifique de l'eau est $\frac{112,5}{0,98952}$.	113,7	
Celui de l'alcool à 27°,44 devrait être.	728,1	Différ., 1,4
L'expérience directe donne	726,7	env. 0,2 p. 100

« On voit que la différence entre le résultat théorique et le résultat expérimental diminue à mesure qu'on s'éloigne des températures d'ébullition; elle finirait par devenir nulle à environ 60 degrés des températures d'ébullition de ces liquides. Mais, ce qu'il ne faut pas perdre de vue, c'est que nous ignorons si les températures équidistantes des températures d'ébullition sont des températures réellement correspondantes, et qu'aux températures correspondantes par excellence, aux températures d'ébullition, nous trouvons entre la théorie et l'expérience une différence de 1,5 pour 100, qui corres-

pondrait à la dilatation de l'alcool pour un intervalle d'environ 12 degrés, et qui par suite équivaudrait à une différence de 10 à 12 degrés dans la détermination des températures correspondantes. Cette différence ne peut provenir d'une erreur de détermination dans les températures d'ébullition, parce que les plus grands écarts que fournissent les résultats des différents observateurs ne s'élèvent pas à $\frac{1}{2}$ degré.

« Cette différence ne peut pas davantage provenir des erreurs que l'on a pu commettre dans l'évaluation de la densité, puisque l'on peut répondre du troisième chiffre dans la détermination de cette dernière.

« Il est également impossible d'admettre une erreur appréciable dans la détermination de l'équivalent de l'hydrogène, si l'on a égard à la concordance des nombres obtenus par MM. Dumas et Boussingault, d'une part, et, de l'autre, par M. Regnault.

« Resterait l'erreur possible dans la détermination de l'équivalent du carbone; mais en admettant même la possibilité d'une erreur d'*une unité*, comme le carbone entre à la fois pour le même nombre d'équivalents dans la composition de l'alcool et dans celle de l'éther, cette erreur n'introduirait pas de différence notable dans les résultats, puisque les erreurs de volume spécifique seraient dans le même sens, et se compenseraient presque exactement dans la différence.

« D'après ce qui précède, il est à peu près évident qu'en prenant pour températures correspondantes les températures d'égale élasticité de vapeurs, nous ne serons guère plus heureux dans notre comparaison, puisqu'aux températures d'ébullition la loi n'est pas exacte.

« A 1°, 1 l'éther a la même force élastique de vapeur que l'alcool à 43°, 9, et l'eau à 61°, 9.

Or, le volume spécifique de l'éther à 1°,1 est.	529,7	Somme, 744,2
Celui de l'eau à 61°,9 est.....	114,5	
Celui de l'alcool à 43°,9 devrait donc être..	744,2	Différ., 3,8
L'expérience donne.....	740,4	ou 0,52 p. 100.

« Nous sommes à peu près dans les mêmes limites d'erreurs qu'en prenant pour températures correspondantes les températures équidistantes des températures d'ébullition.

« Remontons maintenant plus haut encore : peut-on admettre que le carbone, l'oxygène, etc., aient le même volume spécifique dans

des composés différents, même à des températures correspondantes, définies de l'une ou de l'autre des deux manières précédemment indiquées, même aux températures d'ébullition respectives des liquides dont ils sont les éléments constituants ?

« S'il en est ainsi, nous connaissons maintenant assez exactement les volumes spécifiques de l'alcool, de l'éther et de l'esprit-de-bois, à leurs températures d'ébullition, pour pouvoir remplacer les trois équations proposées par M. Kopp, par les trois suivantes :

(1) $4(C)_{vs} + 6(H)_{vs} + 2(O)_{vs} = 771$, volume spécifique de l'alcool à 78°,3.

(2) $4(C)_{vs} + 5(H)_{vs} + (O)_{vs} = 664,8$, volume spécifique de l'éther à 35°,5.

(3) $2(C)_{vs} + 4(H)_{vs} + (^2O)_{vs} = 528,4$, volume spécifique de l'esprit-de-bois à 66°,3.

« Multipliant par 2 les deux membres de la seconde équation, et retranchant successivement membre à membre de cette dernière, ainsi transformée, la première et la troisième, ce qui revient à admettre que les valeurs de $(C)_{vs}$, $(H)_{vs}$, $(O)_{vs}$ sont les mêmes dans les trois équations, on trouve

$$4(C)_{vs} + 4(H)_{vs} = 558,6 \text{ ou } (C)_{vs} + (H)_{vs} = 139,5; \quad (m)$$
$$6(C)_{vs} + 6(H)_{vs} = 801,2 \text{ ou } (C)_{vs} + (H)_{vs} = 133,4. \quad (n)$$

« Enfin, si l'on retranche membre à membre de l'équation (1) l'équation (3), on trouve

$$2(C)_{vs} + 2(H)_{vs} = 242,6 \text{ ou } (C)_{vs} + (H)_{vs} = 121,3. \quad (p)$$

« Les équations (m), (n) et (p), qui devraient être identiques, sont, au contraire, incompatible, puisque les seconds membres de m et p, au lieu d'être rigoureusement égaux, présentent une différence de 15 pour 100.

« Voyons, en outre, s'il est possible de rejeter sur le carbone la cause de cette discordance.

« Retranchant membre à membre l'équation (2) de l'équation (1), on trouve

$$(q) \qquad (H)_{vs} + (O)_{vs} = 106,8.$$

Multipliant par 2 les deux membres de la troisième et en retran-

chant la seconde, on trouve, après avoir divisé par 3 les deux membres de l'équation résultante :

$$(r) \qquad (H)_{vs} + (O)_{vs} = 130,7.$$

« Les seconds membres des équations (q) et (r) présentent une différence de 23 pour 100 qui ne permet pas le moindre doute.

« Prenons d'autres équations pour déterminer $(C)_{vs}$, $(H)_{vs}$, $(O)_{vs}$, $(Br)_{vs}$; nous pouvons nous servir des équations suivantes,

$4(C)_{vs} + 6(H)_{vs} + 2(O)_{vs} = 771,0,$
$2(C)_{vs} + 4(H)_{vs} + 2(O)_{vs} = 528,4,$
$4(C)_{vs} + 5(H)_{vs} + (Br)_{vs} = 979,0,$ volume spécifique du bromure d'éthyle à 40°,7.
$2(C)_{vs} + 3(H)_{vs} + (Br)_{vs} = 727,0,$ volume spécifique du bromure de méthyle à 13 degrés.

Retranchant membre à membre la seconde de la première, et divisant par 2 l'équation résultante, on trouve

$$(s) \qquad (C)_{vs} + (H)_{vs} = 121,3.$$

Retranchant membre à membre la quatrième de la troisième, et divisant par 2,

$$(t) \qquad (C)_{vs} + (H)_{vs} = 126.$$

On trouve de même

$$\left.\begin{array}{l}(H)_{vs} + (Br)_{vs} = 493,8\\ (H)_{vs} + (Br)_{vs} = 475\end{array}\right\}$$ équations également incompatibles.

On trouve encore, par d'autres combinaisons, les équations

$$\left.\begin{array}{l}(Br)_{vs} - (H)_{vs} - 2(O)_{vs} = 198,6\\ (Br)_{vs} - (H)_{vs} - 2(O)_{vs} = 208\end{array}\right\}$$ équations également incompatibles.

« Si nous cherchons à déterminer $(C)_{vs}$, $(H)_{vs}$, $(O)_{vs}$ et $(I)_{vs}$ au moyen des équations suivantes :

$$\begin{array}{l}4(C)_{vs} + 6(H)_{vs} + 2(O)_{vs} = 771,\\ 2(C)_{vs} + 4(H)_{vs} + 2(O)_{vs} = 528,4,\\ 4(C)_{vs} + 5(H)_{vs} + \ \ (I)_{vs} = 1073,\\ 2(C)_{vs} + 3(H)_{vs} + \ \ (I)_{vs} = 853,\end{array}$$

nous trouvons de même les équations incompatibles.

$$(C)_{vs} + (H)_{vs} = 121,3,$$
$$(C)_{vs} + (H)_{vs} = 110,$$
$$(H)_{vs} + (I)_{vs} = 588,$$
$$(H)_{vs} + (I)_{vs} = 633.$$

« La comparaison de l'équation $(C)_{vs} + (H)_{vs} = 110$ avec l'équation $(C)_{vs} + (H)_{vs} = 139,5$ montre qu'il peut exister, dans ces sortes de déterminations, des différences de 27 pour 100 sur la somme des volumes spécifiques du carbone et de l'hydrogène; et, par suite, probablement des incertitudes du même ordre sur chacun d'eux en particulier.

« Nous croyons pouvoir tirer de la discussion à laquelle nous venons de nous livrer, les conclusions suivantes :

1° *Les volumes spécifiques des corps simples isomorphes sont sensiblement égaux, ainsi que l'a remarqué le premier M. Dumas.*

2° *Les volumes spécifiques de quelques solides composés isomorphes approchent beaucoup de l'égalité; mais, dans la plupart des cas, la différence de volume spécifique des composés solides isomorphes est trop grande pour pouvoir être attribuée à de simples erreurs d'observation.*

3° *Dans les cas de polymorphie pour les corps solides, et d'isomérie pour les liquides, une même substance ou, plus généralement, des substances composées des mêmes proportions des mêmes éléments, peuvent avoir des volumes spécifiques différents.*

4° *Il n'est pas exact d'admettre que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, le brome, l'iode, etc., entrent avec le même volume spécifique dans des liquides quelconques, même en restreignant la proposition à l'alcool, à l'esprit-de-bois et à leurs dérivés, et en prenant les volumes spécifiques aux températures d'ébullition et aux températures considérées comme correspondantes.*

5° *Les liquides de constitution éminemment analogue, le chlorure, le bromure et l'iodure d'éthyle, formés d'un élément commun et d'éléments isomorphes, n'ont pas le même volume spécifique à leurs températures respectives d'ébullition; le premier a pour volume spécifique* 889,8, *le second* 979,0, *le troisième* 1073. *Il en est de même du bromure de méthyle, qui a pour volume spécifique* 727, *et de l'iodure, qui a pour volume spécifique* 853.

6° *La formule*

$$(6a + 5b + 8c + \ldots\ldots)\ (9{,}75 - 0{,}01\ D)$$

proposée par M. Kopp est inadmissible, parce qu'elle est fondée sur des principes inexacts; il en serait de même de toute autre formule de même forme, qui n'en différerait que par les valeurs numériques des constantes, parce que les valeurs du volume spécifique de C, H, O, Br, I, *etc., varient avec les équations qui servent à les déterminer.* »

433. — Sur la chimie atomique ; par M. Biot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 620).

Le travail que nous reproduisons remonte à l'année 1840 : il ne se trouve jusqu'ici dans aucun recueil de chimie. Cette circonstance nous a déterminé à une insertion rétrospective, que la gravité du sujet et l'autorité du savant illustre qui l'a abordé, commanderaient encore en toute autre disposition.

« M'étant proposé de réunir dans un même ouvrage les lois phénoménales des actions moléculaires qu'un grand nombre de substances exercent sur la lumière polarisée, et les applications que l'on a faites ou qu'on peut faire de ces lois à l'étude des phénomènes chimiques, j'ai dû naturellement chercher les rapports intimes de ces deux ordres de faits, et m'efforcer de les mettre en évidence. Pour cela, il m'a fallu considérer la chimie sous les deux points de vue de science expérimentale et rationnelle.

« Au premier titre, elle nous offre une collection immense de phénomènes mystérieusement opérés par des actions à petites distances, qui s'exercent entre les dernières particules invisibles des corps, et dont l'analyse pondérale fixe toujours avec certitude une des conditions d'accomplissement, mais une condition attachée seulement à leur résultat final et complexe, non à leur principe physique et primordial. C'est dans le retour de ces effets, mesurés pour des masses sensibles aux actions moléculaires dont ils dérivent, que réside la difficulté de convertir la chimie en une science mécanique, difficulté incomparablement plus grande qu'on ne l'a eue pour l'astronomie planétaire, où le petit nombre des corps qui réagissaient

sensiblement les uns sur les autres ; leur forme presque sphérique ; leurs dimensions si petites comparativement à leurs intervalles, qu'ils agissent presque comme de simples points ; l'immense prédominance de masse de l'un d'eux dans chaque système partiel ; enfin jusqu'à la simplicité même de la loi de l'action, étaient autant de circonstances qui laissaient cette loi presque inaltérée, et, pour ainsi dire, apparente dans l'orbite visible et constamment observable que chaque planète ou chaque satellite décrit autour du corps principal de son système. Au lieu que, dans les phénomènes chimiques, où le nombre des particules qui réagissent simultanément les unes sur les autres est immense, on ignore leurs formes individuelles, leurs masses relatives, les rapports de leurs dimensions à leurs intervalles, les lois et la nature des forces qui les sollicitent, enfin les modes de mouvement qui en résultent, tout cela étant caché, pour nos sens, dans l'infiniment petit. Mais c'est là aussi précisément ce qui fait l'importance de cette partie de la chimie qu'on peut appeler rationnelle plutôt que théorique, laquelle consiste d'abord à lier entre eux tous les résultats de l'analyse pondérale, en les exprimant toujours par de certains nombres constants pour chaque substance et que j'appellerai leurs équivalents numériques, pour n'y attacher aucune hypothèse ; puis à exprimer l'association de ces nombres dans chaque produit complexe, par une notation littérale qui manifeste les proportions pondérales de ces principes constituants simples ; puis enfin à choisir les valeurs de ces nombres, comme aussi à les grouper dans la notation littérale, de la manière la plus propre à représenter le mode de combinaison présumable de ces principes dans chaque produit, en même temps que les analogies de ce mode entre les produits divers.

« En effet, quoique l'accomplissement de ces deux dernières conditions présente des problèmes excessivement indéterminés, dont les solutions ne peuvent jamais être qu'empiriques, néanmoins, outre son utilité immédiate pour systématiser les résultats partiels, et les coordonner en faits généraux, il en a une autre plus cachée et plus éloignée sans doute, mais peut-être encore plus importante, qui est de manifester entre les résultats complexes des relations simples tant physiques que numériques, dont les géomètres devront se servir un jour comme d'indices pour remonter par induction jusqu'aux forces moléculaires dont elles doivent résulter. Ces considérations m'ont fait mettre beaucoup de soin à établir d'abord les condi-

tions expérimentales dans lesquelles nous voyons les phénomènes chimiques s'opérer; à exprimer ensuite, sous la forme la plus générale, et indépendamment de toute hypothèse, les relations moléculaires que l'analyse pondérale donne le moyen d'établir dans les cas les plus simples, entre les produits composés et les substances composantes, puis à comparer ces résultats aux équivalents chimiques, ou poids atomiques, tels qu'on les emploie ou qu'on les interprète, et à voir si ces conceptions ont ou n'ont pas la signification physiquement moléculaire qu'on leur attribue généralement. C'est cette discussion préliminaire de mon ouvrage sur les propriétés optiques, que je désire soumettre à l'attention bienveillante des chimistes, comme une tentative pour attacher au but le plus élevé de leur science un nouveau procédé d'investigation qui me semble spécialement s'y appliquer.

« L'idée la plus générale et en même temps la plus exacte que nous puissions avoir sur la constitution des corps matériels, d'après l'ensemble des expériences qui nous les rendent sensibles, c'est de les concevoir composés de particules individuellement imperceptibles à nos sens par leur petitesse, cependant étendues, figurées, formant ainsi de petits corps distincts, doués comme les plus grands corps de l'attraction universelle proportionnelle aux masses et réciproque au carré des distances et peut-être agissant aussi les uns sur les autres par d'autres forces plus rapidement décroissantes, mais toujours maintenues hors du contact, soit par une force répulsive propre, émanée d'eux-mêmes, soit par l'interposition de milieux matériels, sensiblement impondérables, qui les empêchent de se joindre, en leur résistant ou les repoussant.

« L'essence individuelle et les qualités propres de ces particules imperceptibles constituent la nature chimique de chaque corps, laquelle persiste tant qu'elles-mêmes ne sont pas modifiées d'une manière durable ou décomposées en d'autres systèmes corpusculaires doués de propriétés différentes. Car de telles mutations peuvent être effectuées, ou plutôt provoquées dans beaucoup de cas, non pas, à la vérité, par des opérations mécaniques, qui seraient infiniment trop grossières pour atteindre de si petites molécules, mais par des actions dynamiques émanées de particules dissemblables, ou en modifiant soit la quantité, soit l'état des principes impondérables, particulièrement de l'électricité et du calorique attachés à leurs éléments matériels, ou interposés entre eux.

« Afin donc d'embrasser dans une définition commune toute la diversité possible de leur constitution simple ou complexe, je les nommerai désormais les *groupes matériels constituants des corps*, sans préjuger d'ailleurs si les principes impondérables qui les accompagnent toujours leur sont simplement interposés, ou en font essentiellement partie. Et j'achèverai de les caractériser en les considérant comme le dernier terme de subdivision que chaque corps puisse subir sans se dénaturer chimiquement.

« Les corps matériels, considérés en masse de dimensions sensibles, doivent alors nous offrir et nous offrent, en effet, deux ordres de propriétés phénoménales tout à fait distinctes, dont les unes sont essentielles à leur substance et la spécifient individuellement, au lieu que les autres n'en sont que des attributs accidentels. Les premières appartiennent aux groupes moléculaires constituants. Elles subsistent et se conservent inaltérées dans tous les états de désagrégation physique que l'on peut faire subir aux masses, sans modifier leur constitution intime. Les autres propriétés, au contraire, que l'on pourrait appeler contingentes, appartiennent accidentellement à l'ensemble des groupes formant la masse sensible du corps considéré. Elles caractérisent son volume actuel, son poids total, ses dimensions, sa forme, son état d'agrégation plus ou moins régulier, plus ou moins résistant. On peut les modifier à volonté par des procédés mécaniques, sans que les propriétés moléculaires en ressentent aucun changement. Celles-ci font seules l'objet des études chimiques. Un corps de dimension sensible est chimiquement homogène, lorsque ses groupes moléculaires constituants sont identiques entre eux. Il est chimiquement hétérogène lorsqu'ils sont dissemblables, et quand cette dissemblance de groupes existe entre deux corps chimiquement homogènes, elle les rend chimiquement différents. Ils peuvent donc être tels par une différence de nature entre les éléments matériels qui composent leurs groupes constituants, ou par un arrangement différent des groupes secondaires dont ceux-ci se composent, ou par une inégalité, soit de quantité, soit d'état des principes impondérables qui leur seraient intérieurement associés, ou enfin par ces diverses circonstances réunies.

« Les petites dimensions des groupes moléculaires les rendant imperceptibles à nos yeux, même armés des plus puissants microscopes, on ne peut caractériser leur diversité, ou même la découvrir, que par la différence des effets sensibles opérés par les forces dynamiques

qui en émanent. Ces effets sont de deux sortes, physiques ou chimiques. Les premiers, particuliers à certaines substances, consistent dans les déviations que leurs groupes moléculaires impriment aux plans de polarisation des rayons lumineux, en vertu d'un pouvoir spécial, qu'ils exercent individuellement, et dont l'énergie, ainsi que le sens de déviation, sont indépendants de l'état actuel d'agrégation établi entre eux. Ce pouvoir, que j'ai appelé rotatoire, s'exerce, d'après cet énoncé même, sans décomposition des groupes actifs. Les effets chimiques, au contraire, consistent dans des réactions qui s'opèrent entre des groupes moléculaires de différentes natures ou de constitutions différentes, et à la suite desquels on trouve de nouveaux groupes formés, soit par la simple association des groupes primitifs en un système nouveau, où ils entrent sans s'être individuellement décomposés, soit par une séparation de leurs éléments matériels et leur réorganisation en groupes composés différemment. Mon but est de montrer comment ces modifications des groupes primitifs peuvent être manifestées et caractérisées par l'observation du pouvoir rotatoire, lorsqu'il les précède ou qu'il en résulte; pour cela, il m'est nécessaire d'analyser le mode mécanique par lequel elles s'accomplissent et de spécifier leurs principales lois jusqu'ici connues.

« Conformément à ce plan, je rappelle d'abord, et je définis les conditions extérieures et sensibles dans lesquelles nous voyons les phénomènes chimiques s'opérer, afin de distinguer celles qui sont indispensables à leur accomplissement, comme la désagrégation, l'indépendance et la liberté de mouvement des groupes moléculaires, d'avec celles qui sont seulement déterminantes ou excitatrices, comme les attractions propres et mutuelles de ces groupes, ainsi que les actions qui peuvent être exercées sur eux par les principes impondérables qui leur sont combinés ou interposés. A ce sujet, je développe avec détail la possibilité que l'attraction chimique, quoique sensible seulement à des distances insensibles, dérivât de la seule gravitation universelle, modifiée dans l'expression de ses résultantes par la proximité des groupes moléculaires comparativement à leurs dimensions propres; de même que la précession des équinoxes et la nutation de l'axe terrestre, qui sont indubitablement opérées par cette force unique, décroissent déjà en intensité, comme les cubes et non plus comme le carré des distances qui séparent les corps réagissants.

« Ayant ainsi établi les conditions générales des réactions chimiques, avec toute l'indétermination de quantités que leurs particularités com-

portent, je choisis le mode de composition le plus idéalement simple que l'acte de combinaison puisse opérer. Je considère seulement deux substances composantes, toutes deux chimiquement homogènes, c'est-à-dire ayant chacune ses groupes moléculaires propres identiques entre eux. Je suppose ensuite que l'on en forme une combinaison en proportions quelconques, mais dans laquelle chaque sorte de groupes entre intégralement, quoique d'ailleurs leurs éléments matériels puissent se séparer ensuite dans chaque groupe du produit formé, de manière à y prendre d'autres arrangements quelconques. J'ajoute enfin, pour dernière condition, que le produit formé soit lui-même chimiquement homogène, c'est-à-dire qu'il ne contienne qu'un seul ordre de groupes composés identiques entre eux. J'examinerai tout à l'heure dans quel cas on peut présumer que cette simplicité de circonstances se réalise ; mais ici je me borne à l'établir comme base de raisonnement.

« Dans ces conditions, chaque groupe composé ne peut contenir qu'un certain système de multiples entiers des groupes constituants.

« Ce mode de composition donne aussitôt l'expression la plus générale de son poids absolu, individuel, en fonction des poids analogues, des groupes constituants, multipliés par des coefficients entiers, positifs, indéterminés.

« Mais l'indétermination se restreint par l'analyse pondérale effectuée sur des masses sensibles. En effet, le produit étant supposé ne contenir que des groupes d'un seul ordre, conséquemment d'une seule forme numérique, les proportions pondérales des principes constituants, sont, dans chaque groupe composé, les mêmes que dans le produit total ; empruntant donc ces proportions à l'analyse chimique, je les introduis dans l'expression du poids individuel du groupe composé. Elle se trouve alors être le produit de deux facteurs. L'un, numérique et connu, est précisément le nombre atomique ou proportionnel des chimistes. L'autre reste complétement indéterminé sans que l'analyse chimique puisse donner aucune notion sur sa valeur.

« Ce résultat établi pour les combinaisons binaires, je l'étends aux combinaisons multiples, mais, toujours sous la même restriction, que le produit obtenu ne contienne qu'un seul ordre de groupes composés. Passant de là aux cas où il en contiendrait de plusieurs ordres, je montre que l'indétermination y serait encore bien plus grande. Car alors l'analyse pondérale, effectuée sur des masses sensi-

bles, ne pourrait plus être transportée aux groupes mêmes considérés individuellement. Elle donnerait seulement une condition moyenne de proportions pondérales à répartir entre eux, sans qu'on eût aucune notion quelconque sur la manière dont cette répartition doit être opérée.

« Quoique ces considérations mathématiques fussent suffisantes en elles-mêmes, pour prouver que les nombres représentatifs des chimistes ne sont pas proportionnels aux poids des groupes moléculaires réels, et n'ont avec eux aucune relation accessible, même par hypothèse, j'ai voulu rendre cette conséquence encore plus sensible, en les appliquant à des combinaisons véritables. Mais pour cela il fallait en choisir qui pussent, avec vraisemblance, être présumées contenir des groupes moléculaires d'un seul ordre, et non pas d'ordres divers.

« Ce caractère d'identité ou de diversité, ne pouvant être assigné d'après la seule analyse pondérale des produits, toujours effectuée sur des masses sensibles, il faut chercher à la conclure d'autres indices; on en trouve, sinon d'absolument certains, au moins d'extrêmement probables, dans les phénomènes de stabilité ou de mutabilité, que les combinaisons présentent quand on les soumet à des actions extérieures, physiques ou chimiques; comme aussi dans la diversité, plus ou moins tranchée, des produits qu'elles forment et des circonstances spéciales qui les déterminent.

« Par exemple, si l'on mêle ensemble 1 volume de gaz oxygène et 2 de gaz hydrogène, pris dans des conditions égales de pression et de température, puis, qu'on fasse traverser ce mélange par une étincelle électrique, ou qu'on le mette en contact avec un corps solide incandescent, ou seulement qu'on le comprime vivement sur lui-même, en rétrécissant tout à coup l'espace qu'on lui laisse occuper, ce qui en fait sortir de la chaleur libre, il s'enflamme soudainement tout entier avec explosion, en dégageant une grande quantité de chaleur et de lumière, après quoi, l'on ne retrouve plus les gaz libres, mais de l'eau liquide qui a été constituée par leur combinaison, et dont le poids reproduit leur poids total. Lorsque le mélange des deux gaz est fait en proportions quelque peu différentes de celles ci-dessus indiquées, l'eau se forme encore et toujours en ces mêmes proportions fixes. Celui des deux qui les excède reste à l'état de gaz libre, pour tout son excès. Mais lorsque l'excès est exagéré au delà de certaines limites, la combinaison ne s'opère que partiel-

lement, entre les quantités présentes des deux gaz; de sorte qu'il en reste de l'un et de l'autre à l'état libre. Néanmoins, les quantités combinées sont encore, entre elles, dans les mêmes proportions que précédemment, et le produit est encore de l'eau liquide d'un poids égal à leur somme. Maintenant, si l'on échauffe cette eau jusqu'à la convertir en vapeur élastique, ou si on la congèle par le refroidissement, elle n'éprouve point de décomposition, ni totale ni partielle, mais on peut la décomposer, dans le premier de ces deux états, en la faisant passer sur des métaux avides d'oxygène et tenus à la température rouge, par exemple sur du fer. Alors le poids de l'oxygène absorbé, et le poids de l'hydrogène rendu libre, sont exactement dans le rapport que suppose la proportion des volumes ci-dessus exprimée; de sorte que la masse de vapeur qui n'a pas été décomposée, n'a subi, non plus, aucune variation dans le rapport pondéral de ses principes constituants. Toutefois, et cette belle découverte est due à M. Thenard, en faisant sortir simultanément l'eau et l'oxygène des combinaisons où ils sont engagés, de manière qu'ils se trouvent en présence au moment où ils deviennent tous deux libres, on peut déterminer la combinaison de cette eau avec une nouvelle quantité d'oxygène, que des opérations réitérées amènent ainsi jusqu'à un poids exactement double de celui qu'elle contenait primitivement, sans que ce terme soit jamais dépassé. On obtient ainsi un nouveau liquide incolore, et sans odeur sensible, comme l'eau, mais qui s'en distingue essentiellement par ses propriétés chimiques et physiques. Il est, par exemple, plus dense que l'eau, moins volatil, et ne se congèle pas à une température de 30 degrés au-dessous de zéro. Mais il cède très-facilement son excès d'oxygène aux corps qui ont la plus faible affinité pour ce principe; il l'abandonne même tout entier au simple contact de certains métaux qui n'ont pas d'action sensible sur l'eau naturelle, et, après que cet excès s'est dégagé, on trouve, pour résidu, de l'eau dans son état de composition primitif.

« La facilité de celle-ci à se former d'abord, avec les proportions fixes de volumes assignées aux deux gaz; sa persistance à se maintenir dans ces proportions sous l'influence d'actions physiques et chimiques très-puissantes, enfin sa disposition et sa constance, pour y revenir, lorsqu'on l'a contrainte à se combiner avec une plus forte proportion d'oxygène, ne sont-ce pas là autant de caractères qui indiquent avec la plus grande vraisemblance une constitution primitive

de groupes moléculaires rigoureusement définie, particulièrement stable, d'une formation plus facile que toute autre, et devant ainsi exister seule, par préférence, lorsqu'elle peut se constituer librement? Toutes les substances simples, c'est-à-dire jusqu'à présent indécomposables, forment ainsi les unes avec les autres des combinaisons en proportions diverses, distinctement définies par leurs intervalles numériques, par leurs propriétés différentes, par leur stabilité individuelle, par la spécialité des circonstances qui déterminent chacune d'elles, et par leur invariable retour à quelqu'un de ces termes fixes, lorsqu'on les décompose incomplétement. Ce sont là ce que les chimistes appellent les combinaisons de *différents ordres*. Il est bien vraisemblable qu'alors chacun de ces produits est composé d'une seule sorte de groupes moléculaires identiques entre eux; et c'est là, en tout cas, le mode de constitution le moins complexe qu'on puisse leur attribuer. Mais on trouve aussi d'autres composés, particulièrement organiques, dont la constitution moléculaire semble ne pas offrir une si complète unité, tout en conservant dans leur ensemble une exacte constance de composition pondérale. Ainsi, beaucoup d'huiles essentielles, vaporisées, puis ramenées partiellement à l'état liquide, à diverses époques de leur distillation, se séparent en produits que leur action sur la lumière polarisée montre composés de groupes moléculaires différents, quoique leur composition pondérale totale soit absolument la même. En réitérant la distillation de ces composés instables, on en trouve qui continuent toujours à se modifier moléculairement; mais, pour d'autres, cette modification a un terme qu'elle ne dépasse point, comme on le reconnaît par la permanence de leurs propriétés optiques. On pourrait donc présumer alors que ceux-ci sont arrivés à ne plus contenir qu'une seule espèce de groupes moléculaires identiques entre eux; au lieu que jusque-là ils en contenaient de diverses espèces assujettis à des proportions pondérales semblables, mais formés de multiples plus ou moins complexes, d'une même forme numérique, comme les chimistes ont été souvent conduits à le supposer; ou peut-être encore identiques pour la forme numérique, avec un autre arrangement intérieur d'éléments matériels. Néanmoins, dans de tels cas, la supposition de l'identité des groupes dans le produit devenu constant, ne repose plus sur des indices aussi caractéristiques que dans les combinaisons de différents ordres, à intervalles brusques, séparés les uns des autres par des proportions numériques distinctes, constantes, bien définies comme

aussi par la spécialité des circonstances qui détermine chacun de ces ordres à se constituer isolément.

« Je reviens donc à celles-ci, et comme exemple, je prends successivement les diverses combinaisons connues de l'azote du soufre et du carbone avec l'oxygène. Considérant chacune d'elles comme composée d'un seul ordre de groupes moléculaires, j'introduis les résultats de l'analyse chimique dans l'expression individuelle de leurs poids absolus ; puis je mets les valeurs, ainsi obtenues de ces poids, en comparaison avec les équivalents, ou poids atomiques, attribués aux mêmes produits ; et je montre par les nombres ce que j'avais démontré généralement par les formules algébriques, savoir : qu'il n'y a point de proportionnalité nécessaire, ni même de relation légitimement supposable entre les équivalents, tels qu'on les calcule, et les poids des groupes moléculaires réels. Comme confirmation de cette conséquence, je rappelle que, d'après ce qui a été démontré plus haut, la non identité des groupes dans chaque produit, si on voulait l'admettre par hypothèse, ne ferait qu'éloigner encore davantage ces relations.

« Ceci me fournit l'occasion d'introduire la notation littérale, généralement adoptée par les chimistes pour exprimer la composition pondérale de leurs produits. J'en fais sentir l'utilité et les applications distinctes, tant à la classification de chaque série de produits de différents ordres, formés par les mêmes substances, qu'à la manifestation de ses rapports analogiques avec toutes les autres. L'emploi rationnel de la notation pour ce but élevé, le plus élevé en effet que la chimie puisse se proposer d'atteindre, offre un de ces exemples si fréquents dans les sciences exactes de l'influence que les notations bien faites exercent sur l'esprit pour suggérer des idées et développer des relations abstraites ou phénoménales, dont l'existence se trouvait implicitement, mais non intentionnellement, comprise dans leur conception. Toutefois, les signes écrits fixent les notions fausses aussi solidement que les véritables, et ils les impriment dans l'intelligence avec la même ténacité, ce qui rend excessivement dangereux de les y introduire. C'est pourquoi, en m'appuyant sur ce qui précède, je fais remarquer combien de fictions et d'illusions, fatales aux progrès de la chimie rationnelle, peuvent naître de ce seul mot de poids atomiques, substitué à celui des équivalents chimiques employé d'abord par Wollaston avec tant de justesse, lorsqu'en effet ces poids fictifs n'ont aucune connexion physique, saisissable avec les vrais poids des groupes moléculaires réels.

« En spécialisant ces groupes pour les substances simples, ou, jusqu'à présent indécomposables, comme des corpuscules qui entrent intégralement dans toutes les combinaisons que nous savons former, je n'ai pas voulu dire qu'ils ne fussent pas matériellement subdivisibles, car leur constitution, au contraire, pourrait encore être fort complexe, quoique nous ne sachions pas exercer sur eux des actions capables de séparer leurs éléments constitutifs de manière à nous les faire saisir isolément; et cette séparation pourrait même s'opérer dans quelques-unes des combinaisons où on les engage, sans subsister après qu'elles sont désunies. Mais en nous bornant à considérer ces groupes dans leur individualité naturelle, c'est à-dire, comme le dernier terme de subdivision que chaque substance puisse subir, sans se dénaturer chimiquement, nous ne sommes jamais assurés de les obtenir aussi simplifiés, même lorsque nous mettons les substances à l'état gazeux. Car les groupes moléculaires qui les constituent physiquement dans cet état, pourraient bien être des multiples très-nombreux de leurs derniers groupes chimiques, dont la complication varierait avec la température. Sans rien préjuger sur l'étendue possible de ces diverses agglomérations, nous avons du moins, dans l'état gazeux, le dernier degré d'atténuation physique que nous puissions y produire; et nous devons en conclure que les lois mécaniques des combinaisons se manifesteront avec plus de simplicité dans cet état que dans tout autre. Or, en effet, cette induction reçoit une confirmation bien remarquable du fait suivant, qui a été découvert et constaté par M. Gay-Lussac, savoir : que les produits aériformes résultant de la combinaison de plusieurs autres gaz, étant considérés dans les mêmes circonstances de pression et de température que leurs principes constituants, contiennent toujours, sous un volume donné, une somme de multiples entiers, ou de sous-multiples très-simples, des volumes de ses principes. Et, comme tous les gaz jusqu'ici étudiés se dilatent également par des variations égales de pression et de température, la composition pondérale d'un volume ainsi exprimée donne alors, sous la même forme simple, la densité du produit à l'état gazeux, en fonction des densités des gaz constituants. Même, lorsque le produit ne se présente pas dans cet état, si on l'analyse tel qu'il existe, on le trouve toujours formé par des proportions de volumes très-simples des substances qui le composent, et cette simplicité de rapports est si évidente, comme si générale, qu'on doit avec toute vraisemblance la considérer comme inhérente aux conditions

mécaniques par lesquelles les combinaisons s'opèrent dans l'état de gaz.

« Ce résultat est si important par lui-même, et si fécond par ses conséquences, qu'avant de l'introduire dans les expressions pondérales des groupes moléculaires complexes, j'ai jugé utile d'en effectuer rigoureusement la vérification numérique, pour diverses combinaisons gazeuses où l'on peut complétement l'éprouver, afin de constater par les nombres mêmes si, dans l'état actuel de nos connaissances, on peut l'admettre comme une loi naturelle absolue, ou seulement approximative, ce qui, sous le point de vue théorique de la science, constitue une importante distinction.

« Cette vérification est très-facile, lorsqu'on connaît la densité des gaz constituants, celle de leur produit gazeux et la proportion de volume suivant laquelle ils se combinent pour le former. Prenons pour exemple la formation de l'eau. D'après les expériences de MM. de Humboldt et Gay-Lussac, la proportion des volumes y est de 2 de gaz hydrogène pour 1 de gaz oxygène. Les densités de ces deux gaz sont connues. Adoptons celles de MM. Dulong et Berzelius : d'une autre part, la densité de la vapeur aqueuse se conclut directement d'expériences faites avec beaucoup de soin par M. Gay-Lussac. En combinant ces données par le calcul, on trouve que 1 volume de gaz oxygène, combiné avec 2 volumes de gaz hydrogène, constituent très-approximativement 2 volumes de vapeur, ce qui est en effet un rapport bien simple. Mais, en se tenant à la rigueur des nombres, ces 2 volumes de vapeur résulteraient réellement de 1,0056 de gaz oxygène, combiné avec 2,0113 de gaz hydrogène. La différence de cet énoncé au résultat simple serait sans doute presque toujours négligeable dans les expériences habituelles; et elle est d'ailleurs elle-même suspecte de toutes les petites erreurs qui affectent les données expérimentales employées dans le calcul. Mais au nombre de ces données se trouve la proportion simple des volumes. Est-on assuré qu'elle soit exacte jusque dans les millièmes? et jusqu'à quelle décimale en peut-on répondre?

« Voici d'autres exemples. Les chimistes admettent généralement que le gaz oxygène ne change pas de volume quand le soufre s'y combine pour former le gaz acide sulfureux, et le charbon pour former le gaz acide carbonique. Prenons d'abord le premier cas. M. Thenard a déterminé la densité du gaz acide sulfureux par trois expériences, qu'il dit n'avoir différé entre elles que dans les mil-

lièmes. D'une autre part, M. Berzelius a fait avec beaucoup de soin l'analyse pondérale de ce gaz; et enfin la densité du gaz oxygène paraît assez bien connue, puisque la valeur que lui ont attribuée MM. Dulong et Berzelius diffère à peine de celle que nous avions obtenue, M. Arago et moi, bien auparavant. Combinez ces données, elles vous diront que 1 volume de gaz acide sulfureux ne contient pas exactement 1 volume de gaz oxygène, mais 1,01 de volume; ce qui serait très-différent pour la loi de simplicité des rapports. A la vérité, il y a eu sans doute de petites erreurs dans l'analyse pondérale du produit et dans la mesure de sa densité. Peut-être aussi le gaz acide sulfureux, lorsqu'on le pèse, est-il trop voisin de son point de liquéfaction pour que la loi générale de dilatation des gaz permanents s'y applique en toute rigueur? ou peut-être la vapeur du soufre, qui, d'après les expériences de M. Dumas, est si dense, porterait-elle déjà, dans sa combinaison avec l'oxygène, quelques traces de cette complication qui se manifeste généralement dans l'état de liquidité? Toutes ces choses sont possibles, comme il le serait aussi que des expériences réitérées et encore plus exactes fissent disparaître cet écart de $\frac{1}{100}$ de volume. Mais il ne serait pas non plus hors de vraisemblance que, dans sa combinaison avec le soufre, le gaz oxygène se contractât d'une quantité de cet ordre. Et, en effet, M. Gay-Lussac lui-même dit avoir trouvé que 100 parties en volume de ce gaz lui ont toujours donné un peu moins de 100 parties de gaz acide sulfureux.

« Les résultats de la combustion du carbone, publiés dernièrement par MM. Dumas et Stass, conduisent à une conséquence semblable. Si l'on emploie leurs nombres avec les densités des gaz oxygène et acide carbonique de MM. Dulong et Berzelius, on trouve que 1 volume de ce dernier gaz ne contiendrait pas, comme on le suppose généralement, 1 volume exact de gaz oxygène, mais 1,00556; de sorte qu'il y aurait encore une petite contraction de ce gaz dans la combustion du charbon. Les densités trouvées par M. Arago et moi réduiraient ce nombre à 1,00143; c'est-à-dire qu'elles rendraient sa différence avec l'unité quatre fois moindre en la laissant de même sens. Et aussi pour la composition de la vapeur aqueuse, elles réduiraient l'écart de la loi simple des volumes à moins de moitié, en lui donnant un sens contraire. Mais, malgré les soins que nous avons tâché de mettre, M. Arago et moi, dans nos déterminations, je n'oserais les croire plus exactes, ou même aussi exactes

que celles de MM. Dulong et Berzelius, faites tant d'années plus tard, avec la réunion de secours que pouvaient leur fournir la chimie et la physique perfectionnées, et appliquées par eux-mêmes.

« On ne pensera pas, j'espère, et M. Gay-Lussac moins que personne, que les réflexions précédentes tendent à diminuer l'importance de sa remarque sur la simplicité des rapports de volumes dans lesquels les gaz se combinent entre eux. Je demande au contraire que l'on fasse maintenant des expériences assez précises pour élever, s'il est possible, cette simplicité au rang des lois naturelles et absolues, ou pour fixer la limite de sa précision si elle est seulement approximative. On retrouve ici un cas tout pareil à celui qui s'offrit aux géomètres dans les premiers temps qui suivirent la découverte de l'attraction. Il était de la dernière importance de savoir si la loi simple du carré des distances était ou n'était pas rigoureuse; et l'on ne pouvait le décider qu'en déduisant de son application les phénomènes planétaires les plus complexes. Un calcul imparfait fit d'abord supposer qu'elle ne donnait que la moitié juste du mouvement de l'apogée lunaire, et l'on doutait s'il n'y aurait pas quelque altération à y faire pour l'appliquer spécialement à ce satellite. Mais une approximation poussée plus loin prouva qu'elle donnait le mouvement de l'apogée tout entier; et la même rigueur de déduction portée depuis dans tous les détails des mouvements planétaires, l'a élevée au premier rang des lois naturelles. M. Gay-Lussac ne désapprouvera point que je réclame aussi les épreuves rigoureuses qui peuvent donner un caractère semblable à la simplicité de relations qu'il a le premier reconnue. Et si la grandeur de l'exemple que j'ai rappelé m'autorise à exprimer ici ma pensée tout entière, j'oserai dire, en général, qu'en s'efforçant, comme on le fait aujourd'hui, de donner à l'analyse pondérale le dernier degré d'exactitude qu'elle puisse atteindre, il ne faudrait pas astreindre toujours et trop obstinément ces résultats numériques à des conditions de simplicité qui pourraient quelquefois n'avoir qu'un très-haut degré d'approximation, surtout dans les produits les plus complexes, sans devoir y être absolument rigoureuses; car on ferait peut-être ainsi disparaître des indices de phénomènes réels qu'il serait très-important de suivre pour éclairer la mécanique des combinaisons.

« La discussion précédente étant terminée, je reprends les expressions pondérales des groupes moléculaires réels qui constituent les

produits composés; et considérant leurs principes composants dans l'état gazeux, j'y exprime les proportions de poids de ces principes par des rapports de volume. On voit alors, pour les formules mêmes, que les poids des groupes, tant simples que complexes, ne peuvent pas être supposés généralement proportionnels aux densités des milieux qu'ils constitueraient dans l'état gazeux; ce qui les y mettrait en même nombre à volume égal. Cette égalité ne pourrait avoir lieu que sous des conditions numériques très-particulières, et l'expérience la dément dans beaucoup de cas, comme M. Dumas l'a, je crois, le premier remarqué. L'introduction des rapports de volume ne change d'ailleurs rien aux poids absolus des groupes composés, puisqu'elle ne fait qu'y exprimer les mêmes proportions pondérales sous une autre forme, et les valeurs de ces poids n'en restent pas moins inévitablement indéterminées. Mais cette nouvelle forme changeant les expressions littérales des produits dans la notation chimique, présente leur composition individuelle sous un aspect physique plus saisissable, et manifeste entre eux des analogies très-profondes que l'expression abstraite des proportions pondérales n'aurait pas indiquées. C'est ce que je m'attache à faire voir sur les séries mêmes des combinaisons que j'avais prises pour exemple.

« Si je ne me suis pas égaré dans cette exposition, que j'ai cherché à rendre exempte de toute hypothèse, on devrait tenir pour certain que les nombres employés aujourd'hui comme équivalents chimiques des diverses substances, ou leurs poids atomiques, ainsi qu'on les appelle, n'ont aucune relation, je ne dis pas seulement de proportionnalité, mais aucune relation quelconque connue ou déterminable avec les poids des groupes moléculaires réels qui constituent chimiquement les corps. Je me hâte d'ajouter que cette conclusion a été pleinement confirmée par des expériences nombreuses que j'ai faites à dessein pour l'éprouver, et dont j'aurai occasion de mentionner plus tard les résultats généraux. Mais alors, en voyant que ces nombres ont cependant une utilité si étendue et une efficacité si évidente pour exprimer les lois de dérivation successive des composés de différents ordres, dans chaque série de produits, comme aussi, pour manifester les analogies des diverses séries entre elles, on est conduit à se demander s'il ne serait pas possible de les rattacher à quelque autre notion physique, qui expliquât, ou au moins qui fît entrevoir en quelle qualité ils interviennent dans le mécanisme des combinaisons, afin que de là on pût inférer les conditions de choix

les plus propres à leur donner un caractère réellement phénoménal. Cette spécification est beaucoup plus difficile à fixer qu'il ne l'a été d'exclure celle qu'on leur attribuait. Aussi, sans me flatter de pouvoir l'établir, j'essaierai seulement, dans une lecture prochaine, d'ouvrir au moins la route qui pourra un jour y conduire en se guidant sur leurs applications mêmes. Pour cela, je rappellerai les diverses considérations physiques et chimiques par lesquelles on détermine les valeurs actuellement attribuées aux équivalents, ou que l'on a proposé d'employer comme principe général de leur choix. Je chercherai les caractères communs que ces déterminations leur donnent; et en confirmant par cette épreuve inverse qu'ils ne peuvent pas avoir une application moléculaire, je tâcherai de montrer quel serait, dans l'état actuel de nos connaissances, le mode d'intervention le plus vraisemblable qu'on pourrait leur attribuer dans le mécanisme des combinaisons. »

FIN.

TABLE DES AUTEURS

PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE.

Amsler. Analyse de l'eau sulfureuse de Weilbach.....Page 360
Andral et Gavarret. Changement de proportion de la fibrine du sang dans les maladies..... 729
Arppe. Sur quelques composés de bismuth..... 165
— Sur une combinaison particulière de la morphine avec l'acide sulfurique..... 592
— Sur la matière colorante de la cochenille 638
Audouard. Sur le chaulage du blé par l'arsenic..... 685
Backs. Sur la séparation de la chaux et de la magnésie..... 139
— Composition des eaux de la mer du Nord..... 354
Barreswil. Sur la purification de l'acide nitrique du commerce..... 72
— Faits pour servir à l'histoire de l'acide borique..... 73
— Observations sur la décomposition de l'eau par les métaux, sous l'influence des petites quantités métalliques..... 91
— Détermination de la causticité des sels de soude du commerce.... 130
— Note sur un composé nouveau de sulfate de cuivre et de sucre.... 150
— Sur l'insolubilité du sesquichlorure de chrome et du sulfate de sesquioxyde de fer..... 178
Barreswil et Bernard. Sur les phénomènes chimiques de la digestion 722
— Sur les phénomènes chimiques de la digestion..... 747
Barruel. Note sur quelques résultats de l'emploi des gaz des hauts fourneaux aux forges de Berg, duché de Luxembourg et de Sclessin, près Liége..... 254
Baudrimont. Réclamation relative à un passage du Mémoire présenté par M. Millon dans la séance du 7 juillet 1845..... 72
— Réclamation relative à un Mémoire de M. Laurent, sur les combinaisons organiques azotées..... 369
— Sur les composés dérivés de l'ammoniaque..... 376
Baudrimont et Martin-Saint-Ange. Recherches sur l'évolution embryonnaire des animaux..... 788

BECQUEREL et RODIER. Recherches sur la composition du sang dans l'état de santé et dans l'état de maladie. ... . Page 724
BENCE JONES. Sur la décomposition des sels ammoniacaux à la température ordinaire 380
— Sur la proportion des phosphates dans l'urine 698
BENSCH. Sur quelques urates 392
BERNARD et BARRESWIL Sur les phénomènes chimiques de la digestion 722
— Sur les phénomènes chimiques de la digestion 747
BERZELIUS. Sur le poids atomique du fer 7
— Sur le poids atomique du soufre et de l'or 8
— Sur le phosphate de chaux basique 138
BIBRA. Sur l'urine de quelques herbivores 704
BINDER. Sur l'outremer cobaltique 149
BIOT. Instructions pratiques sur l'observation et la mesure des propriétés optiques appelées rotatoires, etc 362
— Sur la chimie atomique 842
BLÜCHER. Sur la transformation du sucre de canne en acide lactique .. 496
BLYTH et HOFMANN. Sur le styrol et ses produits de décomposition 565
BOEDEKER. Sur un nouveau principe organique, l'idryl 554
BOETTGER. Procédé pour découvrir dans le vinaigre une petite quantité d'acide sulfurique en mélange 421
BONAPARTE (Lucien). Sur les acides valérianique et butyrique 635
BORNTRAGER. Analyse du zundererz rouge foncé 277
— Sur l'acide rutinique 507
BOUCHARDAT. Sur la modification moléculaire de l'essence de térébenthine, devenue propre à la dissolution du caoutchouc 556
— Sur les propriétés optiques de l'amygdaline, de l'acide amygdalique, des amygdalates et des produits résultant de l'action des bases fixes sur la salicine 606
— Sur la fermentation saccharine ou glucosique 640
— De l'action des sels ammoniacaux sur la récolte de la pomme de terre 691
— Mémoire sur le diabète sucré 814
BOUCHARDAT et SANDRAS. De la digestion des matières féculentes et sucrées et du rôle que jouent ces substances dans la nutrition 747
— Des fonctions du pancréas et de son influence dans la digestion des féculents ..... *ibid.*
BOUCHERIE. Note sur la conservation des bois 682
BOUDAULT. De l'oxydation 381
BOUIS. De l'action du chlore sur le cyanure de mercure sous l'influence des rayons solaires 385
BOUQUET et CLOEZ. Mémoire sur un nouveau genre de sels obtenus par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les arséniates 159
BOUQUET et EBELMEN. Sur l'éther sulfureux 408
BOUSSINGAULT. Expériences constatant l'efficacité des lampes de Davy dans des mélanges d'air et de vapeurs inflammables 33

Boussingault. Expériences sur l'emploi du phosphate ammoniaco-magnésien comme engrais. ..... Page 651
— Remarques sur l'analyse organique 373
— Sur la respiration des plantes 676
— Recherches sur la constitution de l'urine des herbivores 701
— Sur le développement de la graisse pendant l'alimentation des animaux 789
Bowring. Nouvelle théorie de l'amalgamation 189
Braconnot. De l'influence du sel sur la végétation 690
Brame. État utriculaire du soufre et des substances minérales 42
— Note sur les différents états de l'acide arsénieux, et la forme vitreuse en général 158
Brewster (David). Liquides et cristaux contenus dans les cavités de la topaze 256
Bromeis. Sur la quinoléine 585
Brooks. Sur une série de sels doubles formés par le protoxyde et le peroxyde de mercure 214
Büchner (Charles). Sur l'éthiops martial 147
Büchner (Phil.). Sur les acides gallique et tannique et sur leurs combinaisons salines 514
Bunsen. Sur la parisite, nouveau minéral composé de cérium 332
Bussy. Sur l'aldéhyde œnanthylique 543
Cahours. Recherches sur la densité de vapeur du perchlorure de phosphore 63
— Recherches sur les densités de vapeur des corps composés 362
— Sur une nouvelle production d'uréthane 410
— Production du bromoforme 481
— Recherches relatives à l'action du brome sur les citrates alcalins et sur les sels alcalins formés par les acides pyrogénés dérivés de l'acide citrique 500
Caillot (Amédée). Note sur la formation de l'acide butyrique par l'action de l'acide nitrique sur les graisses 542
Cantu. Présence du brome et de l'iode dans les terrains éloignés de la mer 66
Carty. Examen d'un échantillon de froment malade 635
Chambert. Recherches sur les sels et la densité des urines chez l'homme sain 693
Chancel (Gustave). Théorie de la formation et de la constitution des produits pyrogénés 372
— Recherches sur l'acide valérianique 444
— Recherches sur les produits de la distillation sèche du butyrate de chaux 496
Chatin. Études de physiologie végétale faites au moyen de l'acide arsénieux 679
Chevallier. De l'action du charbon sur les solutions métalliques 34

CHEVANDIER. Recherches sur la composition élémentaire des différents bois ..... Page 683
CHODNEW. Recherches sur les acides organiques contenus dans les fruits verts du prunier et du groseillier à maquereau 506
CLAUS. Sur le potin de M. Osann 229
— Analyse du résidu de platine. Découverte d'un nouveau métal .... *ibid.*
CLOEZ. Séparation de l'oxyde de cobalt de l'oxyde de manganèse 149
— Action du chlore sur l'éther acétique de l'alcool et sur l'acétate de méthylène 418
— Note sur l'éther chloroformique de l'alcool et sur les produits qui en dérivent ..... *ibid.*
CLOEZ et BOUQUET. Mémoire sur un nouveau genre de sels obtenus par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les arséniates 159
COP. Sur la préparation de l'iodure de fer 148
CRUM (Walter). De l'action du chlorure de chaux sur les sels de plomb et de cuivre 116
— Réactif sensible du manganèse 146
DAGUIN. Note sur le soufre 48
DAMOUR. Notice sur le sulfo-arséniure de plomb du mont Saint-Gothard. 281
— Analyse d'un tellurure de bismuth du Brésil 284
— Analyse de la herschelite 304
— Analyse du diaspore de Sibérie 308
— Analyse de quatre espèces d'arséniate de cuivre 325
DANGER et FLANDIN. Empoisonnement par le mercure 817
DAUBENY. Sur les principes chimiques qui président à la rotation des récoltes 680
DAUBENY et WIDDRINGTON. Sur la phosphorite de l'Estramadure 324
DAVY. Action de l'acide carbonique sur l'eau de chaux 42
DECK. Réduction du chlorure d'argent 222
DELESSE (Achille). Sur un silicate d'alumine et de potasse hydraté d'une composition nouvelle 310
— Analyse de la greenovite 336
DELESSE et DESCLOIZEAUX. Nouvelles recherches sur les deux variétés de barytocalcite 328
DENINGER. Analyse des cendres du bois du quercus robur 666
DESCLOIZEAUX et DELESSE. Nouvelles recherches sur les deux variétés de barytocalcite 328
DEVILLE (Ch.). Diminution de densité dans les roches, en passant de l'état cristallin à l'état vitreux 293
DIEFFENBACH et HOOKER. Sur un fer phosphaté bleu 324
DOBEREINER. Addition à la dynamique chimique du platine 225
DONNY et MARESKA. Expériences concernant les modifications apportées à certaines réactions chimiques par une très-basse température ... 30
DOPPING. Document pour servir à la connaissance de l'huile de succin 633
DOPPING et SCHLOSSBERGER. Notice chimique pour servir à la connaissance des champignons 636

DRAYTON. Sur la substitution de l'argent à l'étain dans la fabrication des miroirs.....Page 223
DUBLANC et SOUBEIRAN. Note sur la préparation du fer réduit par l'hydrogène 146
DULK. Note sur l'iodure de potassium, réactif de l'ozone..... 73
— Méthode pour doser le plomb et l'acide acétique..... 421
DUMAS. Expériences concernant les modifications apportées à certaines réactions chimiques par une très-basse température..... 30
— Constitution du lait des carnivores 736
DUMAS et MILNE EDWARDS. Sur la composition de la cire des abeilles.. 739
DUPASQUIER (Alph.). Moyen de purifier l'acide sulfurique arsenifère pendant la fabrication..... 50
— Mémoire sur la coloration bleue de l'or en feuilles minces et des corps opaques très-divisés..... 226
DUPRÉ et LEMASSON. Emploi de l'oxyde de carbone comme moyen de désinfection et de conservation des substances organiques 745
DUSSERRE. Appareil pour produire artificiellement la congélation de l'eau 32
EBELMEN. Recherches sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates..... 286
— Sur la production artificielle de la silice diaphane et de l'hydrophane 306
EBELMEN et BOUQUET. Sur l'éther sulfureux..... 408
ELSNER. Sur le procédé de M. Levol pour séparer quantitativement l'antimoine de l'étain..... 161
— Moyen de séparer l'or et le platine de l'étain et de l'arsenic..... 226
— Analyse des meilleurs sables pour le moulage 305
ENGELMANN. Analyse des cendres, du bois et de l'écorce du cerasus avium 665
— Analyse des cendres du seigle ergoté (secale cornutum)..... 670
ERDMANN (Alex.) Sur le poids atomique du zinc. 7
ERDMANN (Otto Linné). Analyse du spath chloritique (chloritoïde)..... 310
— Sur le jaune indien et l'acide organique (acide euxanthique) qui s'y trouve contenu..... 512
— Sur les cendres des végétaux. 671
ETTLING. Produits de la distillation sèche du salicylite et du benzoate de cuivre..... 472
FAIRBAIRN. Sur les quantités de carbone contenues dans différentes espèces de houille..... 641
FARADAY. Lettre à M. Dumas sur la liquéfaction des gaz..... 29
FEHLING. Sur la composition du nitrate d'urée..... 387
— Sur les combinaisons de l'amidon avec l'acide sulfurique 486
— Recherches sur les acides gras volatils de l'huile de coco. 537
FELLENBERG (de). Moyen de décomposer les silicates..... 295
FILHOL. Nouveau procédé pour préparer économiquement l'oxyde de carbone..... 41

FILHOL. Note sur la composition des hydrates cristallisables de baryte et de strontiane..... Page 136
— Note sur la préparation de l'iodoforme 438
FISCHER. Sur la lumière du phosphore..... 57
— Sur la faculté que possèdent plusieurs gaz de polariser les métaux et d'exercer une action décomposante sur l'iodure de potassium, le cyanoferrure de potassium, etc. 73
— Réponse à M. Schoenbein..... *ibid.*
— De la nature du peroxyde d'argent, document pour servir à l'histoire de l'argent 221
FLANDIN et DANGER. Empoisonnement par le mercure..... 817
FONTAN. Sur les eaux sulfureuses naturelles des Pyrénées..... 347
FORCHAMMER. De la composition des fucoïdes..... 639
FORDOS et GÉLIS. Action du perchlorure d'or sur l'hyposulfite de soude. 227
FOWNES (Georges). Sur une nouvelle base organique..... 470
— Production artificielle d'une base organique..... 587
FRÉMY (Edmond). Recherches sur une nouvelle série d'acides formés d'oxygène, de soufre, d'hydrogène et d'azote..... 67
— Recherches sur les acides métalliques..... 95
FRESENIUS. Sur la composition du phosphate de soude cristallisé..... 129
— Sur la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien basique, et sur les moyens de doser la magnésie et l'acide phosphorique au moyen de ce sel..... 141
— Analyse d'une arme celtique..... 238
— Combinaison double des acides tartrique et racémique avec la potasse et la soude..... 499
FRESENIUS et WILL. Analyse des eaux minérales de Salzschlurt, près de Fulde 358
— Analyse des cendres de tabacs de Hongrie 674
GANNAL. Conservation des objets d'histoire naturelle..... 746
GAVARRET et ANDRAL. Changement de proportion de la fibrine du sang dans les maladies..... 729
GAYMARD et LEROY. Analyse des eaux minérales d'Oriol..... 352
GÉLIS et FORDOS. Action du perchlorure d'or sur l'hyposulfite de soude. 227
GENTH. Sur le protoxyde de nickel..... 150
— Analyse des produits obtenus par la fusion des minerais de cuivre, à la Friedrichshütte, près de Rotenbourg (Hesse électorale) 241
GERATHEWOHL. Sur l'acide sulfosulfamylique 441
GERHARDT (Charles). Sur la loi de saturation des corps copulés..... 372
— Sur une nouvelle classe de composés organiques..... 466
— Suite des recherches sur les anilides..... 469
— Sur l'identité chimique de l'essence d'estragon et de l'essence d'anis..... 560
— Transformation de l'essence de moutarde en essence d'ail..... 568
— Recherches concernant les alcalis organiques..... 593
GERHARDT et LAURENT. Sur les mellonures..... 384

GIRARDIN. Analyses de soudes salées et de sels de varech raffinés. Page 131
— Analyses d'alliages employés pour le clichage des planches à la perrotine 237
— Nouvelles expériences sur le chaulage du blé 685
— Recherches de l'arsenic et du cuivre dans les blés chaulés ..... *ibid.*
GLASSFORD. Sur une huile produite dans la fabrication écossaise du wiskey 629
GLOCKER. Sur la smélite, nouveau minéral 309
— Sur le succin gluant 634
GOADBY. Conservation des animaux 745
GOBLEY. Recherches chimiques sur le jaune d'œuf 731
GODECHENS. Analyse des cendres de quelques espèces de fucus 670
GOLDING BIRD. Remarques sur la constitution saline des cendres provenant des fluides animaux 676
GOTTLIEB. De l'action de la potasse fondue sur le sucre de canne, l'amidon, la gomme et la mannite 491
GRAHAM (Thomas). Note sur la chaux qui a servi à purifier le gaz de l'éclairage 140
— Note sur l'existence de l'acide phosphorique dans l'eau des puits du bassin de Londres 347
GREGORY. Sur un procédé avantageux pour retirer l'acide phosphorique pur des os calcinés 62
— Sur un nouveau sel (anomal) d'acide phosphorique et de magnésie. 141
— Note sur un corps obtenu par l'action de la potasse sur l'huile brute d'amandes amères 445
GRIFFITH. Sur le réactif de M. Pettenkofer 719
GRISCHOW. Sur la respiration des plantes 676
GUILLOT. Note sur le charbon qui se produit dans les poumons de l'homme pendant l'âge mûr et la vieillesse 815
HAGEN. Sur l'essence contenue dans les feuilles du pinus sylvestris. 557
HAUSMANN. Notices oryctologiques sur l'île de Syra 271
HAYES. Sur un hydroborate de chaux naturel 329
HEINTZ. Méthode simple de constater les moindres traces d'acide sulfureux 49
— Recherches sur quelques composés de bismuth, surtout relativement à la composition de l'oxyde de bismuth 165
— Analyse du suc de l'arbre à lait, ainsi que d'un lait végétal provenant de l'Amérique du Sud ..... 631 *ibid.*
— Sur la détermination quantitative de l'urée, de la potasse et de l'ammoniaque 699
— Sur les sédiments d'acide urique 710
HELLER. Passage du brome dans l'urine 715
— Sur une nouvelle substance trouvée dans un calcul urinaire (urostéalite) 717
HENRY (Ossian). Nouvelles expériences sur l'essai des potasses du commerce et appareil dit potassimètre pour l'effectuer 126

HENRY (Ossian). Instructions sur le puisement et l'envoi des eaux minérales naturelles.....Page 343
— Analyse de l'eau ferrugineuse de Forges-les-Eaux (Seine-Inférieure) 348
— Analyse chimique de l'eau minérale des sources de Chatenois, près Schélestadt (Bas-Rhin)..... 352
— Sur l'eau minérale naturelle saline de Friedrichshall..... 355
— Analyse de l'eau minérale naturelle de Sail-le-Chateau-Morand, arrondissement de Roanne..... 356
— De l'existence de l'iode dans les eaux sulfureuses de la chaîne des Pyrénées et dans la barégine de quelques-unes de ces sources..... 360
— Un mot sur la préparation de la digitaline..... 628
HERMANN (R. A.) Analyse de minéraux russes..... 258, 262, 264
— Sur la quantité de sucre contenu dans la betterave, dite de Sibérie 638
HERSCHEL. Moyen de séparer le fer du manganèse..... 146
HERZOG. Sur la préparation et les propriétés de l'iodure d'ammonium 379
HODGES (John). Observations sur les caractères chimiques et pharmaceutiques du matico du Pérou..... 629
HOFMANN (Wilhelm). Sur un réactif certain de la benzine..... 451
— Production de l'aniline chlorée et bromée..... 452
— Sur la véritable composition de la chlorindatmite..... *ibid.*
— Observations sur le chloranil..... 481
— De l'identité du leukol et de la quinoléine..... 585
HOFMANN et BLYTH. Sur le styrol et ses produits de décomposition 565
HOFMANN et MUSPRATT. Note sur la nitraniline et sur l'azobenzide... 465
— Sur la toluidine, nouvelle base organique..... 475
— Sur la formation de l'aniline..... 481
HOFFMANN (H.). Sur le dégagement gazeux des plantes..... 680
HOMOLLE. Mémoire sur la digitale pourprée..... 628
HOOKER et DIEFFENBACH. Sur un fer phosphaté bleu..... 324
HRUSCHAUER. Analyse des principes inorganiques de quelques végétaux de la basse Styrie..... 662
ILJENKO et LASKOWSKI. Sur les acides volatils du fromage..... 538
JAMES. Analyse des cendres des graines de moutarde blanche et de moutarde noire..... 668
— Analyse des cendres du *fucus vesiculosus*..... 671
JEMSEN. Note pour servir à la connaissance des sulfures alcalins, et de leur action sur le sulfure d'antimoine..... 164
KALINOWSKY. Action de l'acide sulfurique concentré sur l'amidon.... 486
— De l'action du tanin sur l'amidon..... 490
KAMPMANN. Analyse d'un miroir métallique chinois..... 238
KEMP. Moyen de séparer le fer du manganèse..... 146
KEMP et SCHLOSSBERGER. Sur la proportion d'azote contenue dans les aliments, et sur les équivalents alimentaires..... 764
KERNDT. Sur le géokronite de val di Castello, en Toscane..... 279
KERSTEN. Analyse de la schaalenblende de Raibel, en Carinthie... 283
— Analyse de quelques feldspaths d'Egersund..... 302

— Sur la prétendue existence de l'acide phosphorique dans les roches d'origine ignée.. ..... Page 315
— Sur l'existence de silicates d'yttria et de protoxyde de cérium dans l'Erzgebirge, en Saxe 336
— Sur l'existence de l'asphaltite et sa composition, dans l'île de Brazza et dans d'autres endroits de la Dalmatie 342
— Analyse d'une eau minérale contenant du chlorure de sodium, retirée d'un trou de sondage..... 357
— Analyse de deux espèces de guano du Pérou et de l'Afrique . 650
Knop et Schnedermann. Recherches chimico-physiologiques sur les lichens 617
Kobell. Sur le minerai de nickel, de Lichtenberg, en Bavière . 280
Koechlin. Analyse des cendres du bois de sapin. 666
— Analyse des cendres des racines du rubia tinctoria d'Alsace.... 667
— Analyse des cendres de l'orge (Hordeum distichon)..... 668
Koene. Énumération des résultats qu'on pourrait déduire de la découverte du sulfate d'oxyde d'azote 56
— De la nature de l'eau régale, de l'acide hyponitrique comme moyen d'oxydation... ..... *ibid.*
— Considérations sur les théories de M. Péligot et de M. Baudrimont, concernant la fabrication de l'acide sulfurique..... *ibid.*
— Considérations sur la nature du produit provenant de l'action réciproque de l'acide sulfureux et de l'acide hyponitrique..... *ibid.*
— Note sur le dosage de l'acide chlorhydrique formé par le chlore.. 64
— De l'action de l'acide sulfureux sur le zinc et le fer, et de la composition des produits qui en résultent 115
Koetig. Analyse d'un brillant artificiel.. 241
Kolbe. Note sur l'acide chloracétique. 420
— Mémoire sur quelques combinaisons dérivées du perchlorure de carbone 423
Kopp. Examen du benjoin..... 561
Landerer. Sur le suc laiteux des figues vertes. 630
Langlois. Action de l'acide sulfureux sur les monosulfures alcalins. 113
La Rive (de) et de Marignac. Sur l'ozone. 73
Laskowski et Iljenko. Sur les acides volatils du fromage..... 538
Lassaigne. Nouveau procédé eudiométrique pour estimer en volume le rapport des éléments de l'air atmosphérique 33
— Action de la salive pure sur l'amidon 747
— Absorption de la salive par le bol alimentaire. ..... *ibid.*
— Action du tissu pancréatique du cheval sur l'amidon..... *ibid.*
Laurent (Auguste). Classification chimique 365
— Sur l'isomorphisme et sur les types cristallins..... 366
— Sur le mode de combinaison des corps... 368
— Sur les combinaisons organiques azotées 369
— Réponse à une réclamation de M. Baudrimont..... *ibid.*
— Sur de nouveaux acides amidés..... 375

LAURENT (Auguste). Action de l'ammoniaque sur le benzile et sur l'essence d'amandes amères ..... Page 446
— Sur l'amarine et quelques autres produits dérivés de l'essence d'amandes amères 470
— Sur de nouvelles combinaisons naphtaliques 479
— Note sur les acides des pins 504
— Sur des bases organiques chlorées et bromées 583
LAURENT et GERHARDT. Sur les mellonures 384
LAVERAN et MILLON. Note sur l'absorption de l'émétique et l'élimination de l'antimoine par les urines 715
LEBLANC (Félix). Note sur la propriété que possède la litharge en fusion de dissoudre l'oxygène, et sur les différents états de la litharge. 185
— Sur la composition de l'éther perchloracétique 418
— Note sur l'essence d'absinthe 559
— Note sur la composition de l'air dans quelques mines 783
LEESON. Préparation du fluorure d'iode 66
LEFORT (Jules). Mémoire sur les protosels de mercure, et sur les produits ammoniacaux qui en résultent 190
LEMASSON et DUPRÉ. Emploi de l'oxyde de carbone comme moyen de désinfection et de conservation des substances organiques 745
LEROY et GAYMARD. Analyse des eaux minérales d'Oriol 352
LETELLIER (Félix). Influences des températures extrêmes de l'atmosphère sur la production de l'acide carbonique dans la respiration des animaux à sang chaud 776
LEUCHTWEISS. De l'analyse des différentes mannes du commerce 636
LEVOL. Note sur une nouvelle propriété de l'oxyde de carbone 41
— Note sur la fusibilité de quelques mélanges salins 117
— Description d'un appareil propre à distiller le zinc 142
— Méthode de séparation quantitative de l'étain d'avec l'antimoine . 163
— Étude de quelques-uns des phénomènes qui se produisent dans la coupellation des alliages d'argent et d'or 219
LEWY. Sur quelques combinaisons nouvelles du perchlorure d'étain . 151
— Recherches sur les diverses espèces de cire 547
LIEBIG. Sur la décomposition du sulfocyanure d'ammonium 383
LIEBIG et WÖHLER. Sur un nouveau produit de décomposition de l'urée. 408
— Sur l'éther cyanique de l'alcool et du méthylène 409
LINK. Analyse de deux espèces de céruse fabriquées d'après la méthode hollandaise 186
LOEWEL. Note sur les chlorures de chrome 173
— Observations sur le sesquioxyde de chrome et ses modifications isomériques ..... *ibid.*
— Observations sur quelques sels de chrome 177
— Note sur les chlorures de chrome 178
LOPPENS. Dosage de l'acide carbonique contenu dans l'air de la salle de spectacle de Gand 787
LOUYET. Sur la non absorption de l'arsenic par les végétaux 685

LÖWIG. Recherches du sucre dans les urines. . . . . Page 715
LUCK. Sur l'acide de l'artemisia absinthium 506
— Sur le beurre de bog 540
— Sur l'huile du madia sativa 542
— Sur quelques principes de la fougère mâle. 622
MACLAGAN (Douglas) et TILLEY. Sur la composition de la bébéerine . . 594
MAGENDIE. Étude comparative de la salive parotidienne et de la salive mixte du cheval. 747
MAGNUS. Absorption de l'oxygène par le sang 767
MALAGUTI Recherches sur les éthers chlorés 413
MARCHAND (Richard-Félix). Action de l'acide sulfurique sur le charbon 40
— Sur le sesquioxyde d'antimoine et l'hydrogène antimonié 162
— Sur la densité du platine 223
— De la composition de l'oxalate et du nitrate d'urée. 387
— Note supplémentaire sur la composition de l'oxalate et du nitrate d'urée. . . . . *ibid.*
— Sur l'éther hydriodique. 409
— Sur les produits d'oxydation de la colle par l'acide chromique . . . 691
— De la composition de l'urine d'une tortue (testudo tabulata). 710
— De l'action de l'oxygène sur le sang 767
— Expériences sur la respiration des grenouilles. 770
MARESKA et DONNY. Expériences concernant les modifications apportées à certaines réactions chimiques par une très-basse température . . . 30
MARGUERITTE. Note sur un carbonate double de potasse et de soude. . . 127
— Mémoire sur de nouvelles séries de combinaisons de l'acide tungstique avec les alcalis 179
MARIGNAC (de). Sur la production de l'ozone 73
— Notices minéralogiques 273
MARIGNAC (de) et de LA RIVE. Sur l'ozone. 73
MARTIN-SAINT-ANGE et BAUDRIMONT. Recherches sur l'évolution embryonnaire des animaux 788
MAY. Analyse des cendres du rubia tinctoria de Séelande 667
MELSENS. Note sur le dosage de l'azote dans les matières organiques. . 375
— Sur la synthèse des corps chlorés obtenus par substitution 437
— Recherches sur l'acidité du suc gastrique. 722
— Sur la matière des mélanoses. 815
MERKLEIN et WÖHLER. Sur l'acide bézoardique 532
MEYER. Analyse de dents molaires fossiles du rhinocéros minutus 655
MEYER et ZENNER. Sur les acides volatils de l'angelica officinalis. 504
MIALHE. Sur la digestion des substances sucrées et amylacées. 747
MILLON. Mémoire sur la décomposition de l'eau par les métaux. 79
— Recherches sur le mercure et sur quelques-unes de ses combinaisons 199
— Mémoire sur l'oxyde de mercure ammoniacal 209
— Note sur la production de l'iodoforme. 481

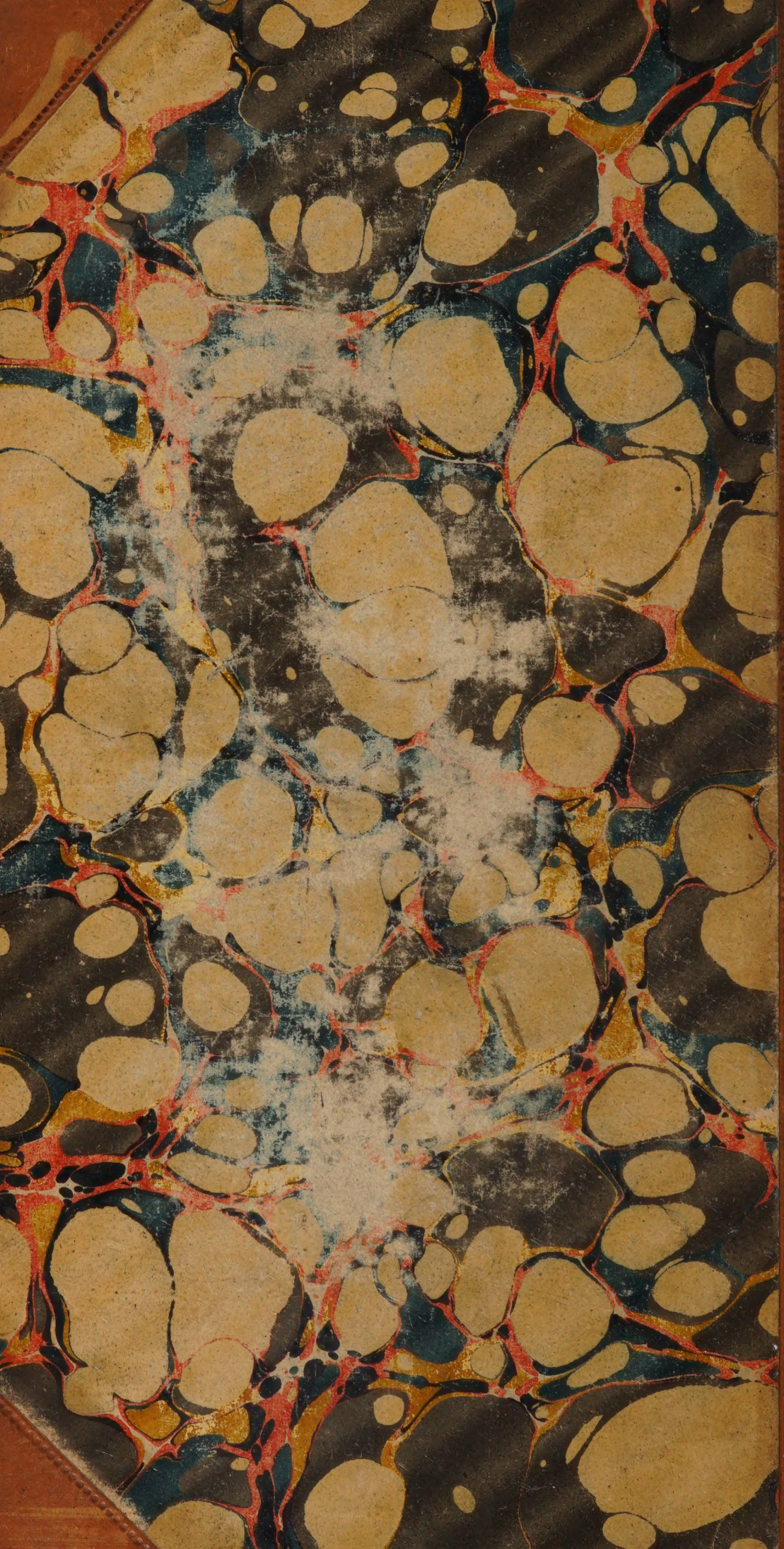
MILLON et LAVERAN. Note sur l'absorption de l'émétique et l'élimination de l'antimoine par les urines ..... Page 715
MILNE EDWARDS et DUMAS. Sur la composition de la cire des abeilles. 739
MITSCHERLICH. Sur les cendres du ferment 656
MOESSARD (Amédée). Analyse de divers coins en bronzes antiques, trouvés dans le département de l'Oise 239
MORIN (Pyrame). Recherches sur la digitale pourprée 628
MORO (L. de). Analyse d'un silicate artificiel 241
— Examen des acides volatils du viburnum opulus 507
MORREN. Sur les variations des proportions d'oxygène dissous dans l'eau considérées comme pouvant amener la mort des poissons ... 787
MULDER. Sur la chlorophylle 627
MURDOCH. Analyse de quelques minéraux de la Nouvelle-Zélande 272
MUSPRATT et HOFMANN. Note sur la nitraniline et sur l'azobenzide ... 465
— Sur la toluidine, nouvelle base organique 475
— Sur la formation de l'aniline 481
NATTERER. Sur la condensation de quelques gaz 31
NORLIN et SVANBERG. Nouveaux métaux terreux contenus dans la zircone 126
OPPERMANN. De la réaction des bicarbonates alcalins sur les bases végétales en présence de l'acide tartrique 581
OSANN Analyse du résidu de platine insoluble dans l'eau régale 229
OTTO. Sur le soufre précipité des pharmacies 49
PAGNON-VUATRIN. Emploi des cendres de houille comme moyen de désinfection pour les fosses d'aisances 745
PATTISON (R.). Analyse de quelques nouveaux minéraux de la Nouvelle-Zélande et des régions antarctiques 272
PÉLIGOT. Sur la composition du sesquichlorure de chrome 177
— Sur les chlorures de chrome 178
PELOUZE (J.). Mémoire sur les équivalents de plusieurs corps simples. 1
— Note sur le sesquichlorure de chrome 178
— Mémoire sur l'acide lactique 493
— Recherches sur la glycérine 545
PERCY. Sur un nouveau phosphate de chaux hydraté 137
PERSOZ. Sur la formation de la graisse dans les oies 802
PESIER. Essai des potasses par le natromètre 127
PETTENKOFER. Sur l'existence d'une grande quantité d'acide hippurique dans l'urine de l'homme 712
— Notice sur un nouveau corps azoté contenu dans l'urine 713
— Notice sur une nouvelle réaction de la bile et du sucre 717
PEYRONE (Michel). De l'action de l'ammoniaque sur le protochlorure de platine 224
PHILLIPS (Richard). Action du plomb sur l'eau distillée et sur l'eau de rivière 185
— Préparation de l'oxyde noir de fer 147
— État du fer dans les terres labourables 687

PIERRE (Isidore). Recherches sur quelques sels de zinc . . . . Page 143
— Recherches sur les volumes spécifiques ou atomiques 819
PIRIA. Note sur quelques propriétés de l'urée 387
— Recherches sur la salicine 594
— Sur quelques propriétés de l'asparagine 604
PLATTNER (F.). Analyse du xanthocone 278
PLESSY (Mathieu). Mémoire sur deux nouveaux oxacides du soufre . . 50
POGGIALE. Mémoire sur les sels haloïdes doubles 109
— Action du phosphore sur une solution alcoolique de potasse . . . 128
POISEUILLE. Recherches expérimentales sur les médicaments 813
PROCTER. Sur l'huile essentielle de betula lenta 629
PRUCKNER. Note sur la fabrication de l'outremer artificiel en Allemagne 149
QUADRAT. Sur la composition de l'hercinite 314
— Sur les coprolithes du macropoma mantellii et sur les dents fossiles du requin 454
RABSKY. Nouvelle méthode pour doser l'urée 699
RAMMELSBERG. Sur le poids atomique de l'urane 9
— Documents pour servir à la connaissance des sels de lithine. . . . 132
— Note sur l'oxysulfure de zinc 145
— Sur le sulfure d'antimoine et de nickel du Harz. 280
— Analyse de l'eudialite 304
— Recherches sur quelques phosphates naturels et artificiels 316
— Sur l'hydrate d'essence de térébenthine 557
REDTENBACHER. Analyse des eaux acidules de Billin (source de Joseph) 354
— Sur la composition de la taurine 724
REDTENBACHER, ROCHLEDER et WERTHEIM. Constitution des bases organiques 581
REGNAULT. Sur la détermination de la densité des gaz 9
— Table des forces élastiques de la vapeur d'eau de — 0° à + 35° et de + 85° à 101° 24
— Densité du mercure. 187
REINHARDT et STENGEL. Composition chimique de la pouzzolane et des bombes volcaniques 257
RICHARDSON (Thomas). Analyse du gaz de houille. 642
— Analyse du fumier de ferme 653
ROCHLEDER, REDTENBACHER et WERTHEIM. Constitution des bases organiques. 581
RODIER et BECQUEREL. Recherches sur la composition du sang dans l'état de santé et dans l'état de maladie. 724
ROSE (Gustave). Sur la diminution de poids spécifique qu'éprouve la porcelaine par la chaleur. 125
ROSE (Henri). Sur un nouveau métal contenu dans les tantalites de Bavière. 155
— Analyse de minéraux titanifères 337
— De la composition des tantalites 340

RUICKOLDT. Nouvelle analyse de la myrrhe. . . . . Page 632
RUNGE. Note sur le cyanure de potassium. 382
SACC. Expériences sur les aliments qui se fixent dans le corps des animaux. 803
SAINT-ÈVRE. Recherches sur le tungstène. 184
SALVETAT. Sur la préparation d'un jaune fusible à mêler pour la peinture sur porcelaine. 119
SANDRAS et BOUCHARDAT. De la digestion des matières féculentes et sucrées et du rôle que jouent ces substances dans la nutrition. 747
— Des fonctions du pancréas et de son influence dans la digestion des féculents . . . . . *ibid.*
SAUVAGE. Recherches sur la composition des roches du terrain de transition 290
SCHATTENMANN. Sur la fabrication de la colle 692
— Sur la désinfection des matières fécales par le sulfate de fer, et leur emploi comme engrais liquide 745
SCHEERER. Notice pour servir à la connaissance des minéraux de la Norwége 267
— Analyse du sonnenstein 309
— Yttro-titanite, nouvelle espèce minérale. 337
— Observations sur la composition du fer titané et de la tantalite. . . . 339
SCHEIDHAUER. Analyse du cuban. 276
— Analyse du kyrosite. 277
SCHERER. Sur la composition et les propriétés de la matière colorante de la bile 719
SCHLESINGER. Action de l'acide nitrique sur les chlorures et iodures métalliques. 93
— De la fabrication de l'acide oxalique 492
SCHLIEPER. De l'alloxane, de l'acide alloxanique et de quelques nouveaux produits de décomposition de l'acide urique. 401
SCHLOSSBERGER. Sur la diffusion de l'urée 713
SCHLOSSBERGER et DÔPPING. Notice chimique pour servir à la connaissance des champignons 636
SCHLOSSBERGER et KEMP. Sur la proportion d'azote contenue dans les aliments et sur les équivalents alimentaires. 764
SCHMIDT. Analyse des bronzes de différentes machines. 236
— Sur l'asaron 557
— Sur certains calculs biliaires de l'homme, composés de matière colorante 722
SCHMIDT (Ch.). Documents pour servir à la physiologie comparée des animaux invertébrés 805
SCHNEDERMANN et KNOP. Recherches chimico-physiologiques sur les lichens. 617
SCHOENBEIN. Sur la nature de l'ozone. 73
— L'ozone n'est pas de l'acide nitreux. . . . . *ibid.*
— De l'action de l'ozone sur les substances organiques. 74

— Note sur la nature de l'ozone (l'ozone n'est pas de l'oxygène dans un état particulier) ..... Page 74
— Discussion sur l'ozone ..... *ibid.*
— Préparation du cyanure rouge de potassium par l'ozone ..... *ibid.*
— Sur un nouveau principe propre au blanchiment, produit par la combustion lente de l'éther dans l'air atmosphérique, et par la combustion rapide des corps dans un jet d'hydrogène ..... *ibid.*
— Note sur l'iodure de potassium envisagé comme réactif de l'ozone .. *ibid.*
— Note sur la préseuce de l'ozone dans l'air atmosphérique, et le rôle qu'il pourrait jouer dans les oxydations lentes ..... *ibid.*
— Sur l'ozone comparé au chlore ..... *ibid.*
— Note explicative sur l'opinion de M. Fischer, concernant l'ozone .. *ibid.*
SCHROETTER. Expériences concernant les modifications apportées à certaines réactions chimiques par une très-basse température 30
SCHULTZ. Des substances organiques dans lesquelles les plantes puisent l'oxygène exhalé sous l'influence de la lumière 676
SCHUNCK. Sur les principes constitutifs du lecanora parella 606
SCHWARZ. Sur l'acide hippurique 509
SCHWEITZER. De l'action des acides et des bases sur l'émétique 500
— Analyse de trois espèces de fucus 639
SCHWENDLER. Dégagement de gaz par les sources d'eau douce des environs de Goettingue 361
SCHWERTFEGER. Recherches des matériaux de la bile dans l'urine 715
SELMI (Franc.). Sur les différents états du soufre 48
— Action des monosulfures alcalins sur le fer métallique 128
— Nouveaux phénomènes que présente la solution du sulfate de soude. 130
— Sur la décomposition du biiodure de mercure par le chlore 218
— Sur quelques cyanures doubles 379
SHARP. Sur les cendres du froment 674
SIRET. Procédé d'amélioration de la poudre de guerre et de chasse 40
— Sur la désinfection des matières fécales 745
SMITH. Note sur la conservation des bois 682
SMITH (Denham). Moyen de séparer la chaux et la magnésie combinées à l'acide phosphorique 139
— Moyen de doser l'ammoniaque 378
— Sur la composition de quelques espèces de guano de l'Amérique du Sud 643
SMITH (Lawrence). Action des solutions neutres des phosphates alcalins sur le carbonate de chaux et sur quelques autres carbonates insolubles. 121
SOBRERO. Faits pour servir à l'histoire de l'action de l'acide nitrique sur les substances organiques non azotées 377
— Sur la résine de l'olivier et sur l'olivile 623
SOUBEIRAN et DUBLANC. Note sur la préparation du fer réduit par l'hydrogène 146
SOUCHAY. Analyse des cendres des graines de fagus sylvatica, madia sativa, datura stramonium, pyrus cydonia, citrus medica 669

STAEDLER. Sur la formation directe du chloral ..... Page 481
STENGEL. Analyse d'un miroir métallique chinois 238
STENGEL et REINHARDT. Composition chimique de la pouzzolane et des bombes volcaniques..... 257
STENHOUSE (John). Sur quelques substances qui réduisent l'oxyde d'argent 223
— Distillation du benzoate de cuivre 472
— De l'action du chlore sur les acides cinnamique et benzoïque 474
— Réactif de l'acide quinique 502
— Sur une huile verte des Indes orientales..... 631
— Procédé pour préparer avec l'urine un phosphate de chaux et de magnésie propre aux besoins agricoles 655
STHAMER. Sur les matières grasses contenues dans les pichurines 541
STIEREN (Edouard). Analyse d'un calcul trouvé dans la vessie d'un lama (auchenia glama illiger) 717
SULLIVAN (William). Sur la présence de l'acide phosphorique dans les roches et les minéraux 314
SVANBERG et NORLIN. Nouveaux métaux terreux contenus dans la zircone 126
TESCHEMACHER. Notices minéralogiques 329
THENARD (Paul). Observations sur quelques produits phosphorés nouveaux 439
THIBIERGE. Note sur la préparation du fer réduit par l'hydrogène 146
THOMSON. Sur quelques dépôts formés par les sources volcaniques de la Nouvelle-Zélande 256
THOMSON (Robert). Examen de la babingtonite 303
— Sur la présence de l'acide phosphorique dans les roches et les minéraux 314
— Sur la digestion de l'albumine végétale et de la graisse 763
THOMSON (Thomas). Sur la sillimanite 308
TILLEY et MAGLAGAN (Douglas). Sur la composition de la bébéerine 594
TROMMER. Action du zinc sur le phosphate acide de soude 145
UNGER. Sur la xanthine 399
VIERORDT. Recherches expérimentales concernant l'influence de la fréquence des mouvements respiratoires sur l'exhalation de l'acide carbonique 782
VOELCKEL. Sur la décomposition des sulfocyanures métalliques 384
— Sur les combinaisons sulfurées de l'urène ..... *ibid.*
VOGEL. Sur le soufre renfermé dans les plantes 689
WACKENRODER. Sur les concrétions biliaires 722
WARINGTON (Robert). Observations sur l'action du noir animal 37
— Sur quelques espèces de verre vert 120
— Sur un changement curieux survenu dans la composition de certains os 643
WARREN DE LA RUE. Sur un alliage cristallisé, composé de zinc, fer, plomb et cuivre 236

WEPPEN. Sur la précipitation de diverses matières organiques et inorganiques par le charbon animal . . . . . Page 37
WERTHEIM. Sur l'huile essentielle d'ail 568
— Sur le rapport qui existe entre l'essence de moutarde et l'essence d'ail 568
WERTHEIM, REDTENBACHER et ROCHLEDER. Constitution des bases organiques. 581
WERTHER. Sur quelques combinaisons de l'urée avec les sels 387
WHRIGHTSON (Francis). Analyse de la dolérite et de la demi-opale 307
— Analyse des cendres du bois et de l'écorce de l'ulmus campestris . . . 664
— Analyse des cendres du conium maculatum et du digitalis purpurea 672
WIDDRINGTON et DAUBENY. Sur la phosphorite de l'Estramadure. . . 324
WILL. Recherches sur la constitution de l'huile essentielle de moutarde noire 568
WILL et FRESENIUS. Analyse des eaux minérales de Salzschlurt, près de Fulde 358
— Analyse des cendres de tabacs de Hongrie 674
WILLIAMSON. Sur la décomposition des oxydes et des sels par le chlore 64
— Quelques expériences sur l'ozone 73
WITTSTEIN. Sur une nouvelle méthode de préparation du chlorate de soude et du chlorate de baryte 129
— Sur la préparation et la composition du perchlorure de fer neutre cristallisé, et de quelques produits basiques qui en dérivent . . . 148
— Composition du ferrum carbonicum des officines 149
— De l'action de la lumière sur le chlorure d'argent 222
— Sur les acétates basiques de plomb 422
— Recherches sur l'acide valérianique et quelques valérianates . . . . *ibid.*
— Sur le tartrate de potasse et de fer 500
WÖHLER. Sur l'aluminium 122
— Sel double de bichlorure de mercure et d'acétate de cuivre . . . 218
WÖHLER et MERKLEIN. Sur l'acide bézoardique 532
WÖHLER et LIEBIG. Sur un nouveau produit de décomposition de l'urée. 408
— Sur l'éther cyanique de l'alcool et du méthylène 409
WOLFF (Émile). Notice chimico-minéralogique pour servir à la connaissance du porphyre rouge de Halle 295
WOSKRESENSKY. De l'action des alcalis sur le quinon 503
WURTZ. Recherches sur la constitution des acides du phosphore 58
YORKE. Sur le minerai de fer brun 330
ZEHMEN. Moyen de distinguer le calcaire de la dolomite par la voie sèche. . . . . *ibid.*
ZEIZE. De l'action de l'iode sur le xanthogénate de potasse (sulfocarbovinate) 410
ZENNER et MEYER. Sur les acides volatils de l'angelica officinalis . . . 504

FIN DE LA TABLE.